

Sonja Pullinen

ONLINE VESIPITOISUUDEN MITTAUS
RAAKAMÄNTYÖLJYSTÄ

Kemian tekniikan koulutusohjelma
2014

Online vesipitoisuuden mittaus raakamäntyöljystä

Pullinen, Sonja

Satakunnan ammattikorkeakoulu

Kemian tekniikan koulutusohjelma

Tammikuu 2014

Ohjaaja: Hannelius, Timo, lehtori, SAMK

Valvoja: Juha Orte, Kehityspäällikkö, Forchem Oy

Sivumäärä: 46

Liitteitä: 4

Asiasanat: raakamäntyöljy, vesipitoisuus, online mittari

TIIVISTELMÄ

Työ tehtiin Forchem Oy toimeksiantona vuoden 2013 aikana ja tehtiin sekä Forchem Oy:n että Satakunnan ammattikorkeakoulun Porin tekniikan ja merenkulun yksikön tiloissa. Työn tarkoituksena oli testata on line- mittarin toimivuutta raakamäntyöljyn vesipitoisuuden mittaamiseen ja tutkia raakamäntyöljyn ominaisuuksia, jotka vaikuttavat sen sähkönjohtokykyyn. Raakamäntyöljyn koostumuksien eroja tarkasteltiin myös tehtaittain. Tarkoitus oli testata mittaria erilaisilla koeajoilla ja verrata sen antamia tuloksia laboratorion tuloksiin.

Työn suoritus aloitettiin seuraamalla mittarista tehtaalle tuotujen raakamäntyöljy-kuormien vesipitoisuuksia ja näitä tuloksia verrattiin laboratorioarvoihin. Laboratorion ja mittarin arvot poikkesivat toisistaan huomattavasti. Tämän vuoksi mittari kalibroitiin muokkaamalla mittausaluetta koeajossa saatujen mittari ja laboratorioarvojen perusteella.

Työssä ilmeni, ettei tutkittava mittari ole riittävän luotettava mittaamaan vesipitoisuutta mäntyöljystä työssä käytetyillä arvoilla ja menetelmillä. Mittarin toimintaa häiritsivät muun muassa veden ja raakamäntyöljyn emulgoituminen, sekä raakamäntyöljyn pienet vesipitoisuudet. Vaihtoehtoisia veden määritysmenetelmiä pyrittiin toteamaan raakamäntyöljyn ja veden johtokykykokeilla, sekä UV/VIS spektrofotometrillä tehdyillä kolorimetrisillä mittauksilla.

Measurement of Water Content from Crude Tall Oil with Online- meter

Pullinen Sonja

Satakunnan ammattikorkeakoulu, Satakunta University of Applied Sciences

Degree Programme in Chemical Engineering

January 2014

Supervisor 1: Hannelius, Timo , lecturer, Satakunta University of Applied Sciences

Supervisor 2: Juha Orte, Development manager, Forchem Oy

Number of pages: 46

Appendices: 4

Keywords: crude tall oil, water content, online measurement

ABSTRACT

Study was commissioned by Forchem Oy during the year 2013. Experimental work was carried out both in Forchem tall oil raffination plant and in chemistry laboratory of the Satakunta University of Applied Sciences in Pori.

The purpose of the study was to test, whether online-measuring device received to Forchem, can be used in determination of water content of the crude tall oil and study the phenomena of crude tall oil which effect to its conductivity. Measurements are based on the conductivity of the crude tall oil, which should be affected by water content of the oil. Verification was made between the values received in process and corresponding results in the laboratory.

The performance of the study was started by following the water content values of the measuring device during the time, when trucks were unloading crude tall oil to the factory and compare them to the laboratory results. These results were divergent from each other. Measuring device was calibrated according to these results. Calibration, which was based on the above mentioned results, was made by changing the measurement area.

The result of the study was that the measuring device tested can't be used as a reliable method to measure water content of crude tall oil at least in concentrations used in this study. Results of the measuring device were disturbed e.g. due to small water content of the crude tall oil and emulsion between crude tall oil and water. Alternative water content methods were tested with conductivity between crude tall oil and different water contents and colorimetric measurements made by UV/VIS- spektrofotometry.

SISÄLLYSLUETTELO

MÄÄRITELMÄT

1	JOHDANTO.....	7
2	FORCHEM OY	8
2.1	Yritys.....	8
2.2	Prosessi	9
2.3	Tuotteet	10
2.3.1	Mäntypiki	10
2.3.2	Mäntyhartsi	10
2.3.3	Mäntyrasvahappo	11
2.3.4	Tislattu mäntyöljy.....	11
2.3.5	Mäntyhartsisaippua.....	12
3	RAAKAMÄNTYÖLJY	13
3.1	Raakamäntyöljyn tuotanto	13
3.2	Koostumus	14
3.2.1	Rasvahapot	15
3.2.2	Hartsihapot	16
3.2.3	Neutraalit aineet.....	17
4	AQUASANT MIPROMEX	18
4.1	Aquasant-mt Switzerland.....	18
4.2	MAT 4110.....	19
4.2.1	Käyttökohteet	19
4.2.2	Toimintaperiaate.....	20
5	ANALYYSIT	21
5.1	Karl Fischer.....	21
5.1.1	Reagenssit	21
5.1.2	Kemialliset reaktiot	21
5.2	Tuhka-analyysi.....	23
5.3	Kuljetusmatkan vaikutus raakamäntyöljyyn.....	23
5.3.1	Työn tarkoitus	23
5.3.2	Työn suoritus	24
5.4	Johtokykymittaus	25
5.5	Veden määrittäminen raakamäntyöljystä UV/VIS spektrofotometrillä.....	25
6	RAAKAMÄNTYÖLJYN NÄYTTEENOTIN.....	27
6.1	Näytteenottimen toimintaperiaate.....	27
7	MAT 4110 KÄYTTÖÖNOTTO	28

7.1	Mittarin asennus.....	28
7.2	Tehdasasetukset	28
7.3	Mittarin lukeminen.....	29
7.4	Testaus 1	30
7.5	Koeajo 1	31
8	MAT 4110 TARKKUUSKALIBROINTI.....	34
8.1	Kalibrointi.....	34
8.2	Koeajo 2	36
9	MAT 4110	38
10	LINEAARINEN REGRESSIO	40
10.1	Teoria	40
10.2	Lineaarisen regression sovellus	40
11	TULOKSIA	41
12	JOHTOPÄÄTÖKSET	42
13	POHDINTA.....	43
13.1	Automatisointi.....	43
13.2	Käyttökohteet Forchemilla.....	43
13.3	Muita mittalaitteita.....	44
	LÄHTEET.....	45
	LIITTEET	
	LIITE 1 MAT 4110 manuaali	
	LIITE 2 Ensimmäiset mittaukset	
	LIITE 3 Koeajon 1 tulokset	
	LIITE 4 Mittauspöytäkirja, kuormien seuranta	

MÄÄRITELMÄT

Alkydi	Tekoharts, joka kuivuu hapettumalla. Käytetään sideaineena maaleissa ja lakoissa.
Anioni	Negatiivinen ioni, eli atomi tai molekyyli, joka on vastaanottanut elektronin.
Dielektrinen vakio	Suure, joka kertoo, miten väliaine vaikuttaa siihen kohdistuvaan sähkökenttään.
Empiirinen kaava	Kertoo alkuaineiden atomien suhteellisen määrän molekyylissä.
Emulsio	Tarkoittaa toisiinsa liukenemattomien nesteiden seosta.
Emäs	Hapon vastakohta, $\text{pH} > 7$
Faasi	Olomuotoalue, jota erottaa rajapinta toisesta faasista.
Funktionaalinen ryhmä	Molekyylin atomi, atomiryhmä tai sidos. Antaa molekyylille sen tyypilliset kemialliset ominaisuudet.
Hartsihappo	Havupuista saatavan pihkan ainesosa, joka sisältää karboksyylihapporyhmän.
Impedanssi	Suure, joka kuvaa virtapiirin vaihtovirralla aiheuttamaa vastusta. Tunnus Z .
Impulssi	Vektorisuure, joka riippuu voimasta ja vaikutusajasta.
Isomeroituminen	Tarkoittaa molekyylin sisäistä rakennemuutosta.
Johtokyky	Suure, joka kertoo, kuinka paljon aine johtaa sähköä.
Katalyytti	Aine, joka nopeuttaa kemiallista reaktiota.
Kiehumispiste	Lämpötila, jossa neste alkaa kiehua.
Konsentraatio	Ilmoittaa liuoksessa liuenneen aineen pitoisuutta, esim. mol/dm^3 .
Malmi	Luonnollinen mineraali, josta voidaan tuottaa metalleja.
Pehmenemispiste	Lämpötila, jossa aine alkaa pehmetä.
Petrokemia	Öllyteollisuudessa ja –jalostuksessa käytettävää kemiaa.
Sellu	Puumassa, joka on valmistettu kemiallisesti.
Sideaine	Sitoo jonkin komponentin johonkin alustaan.
Sulfaattiselluteollisuus	Menetelmä, jossa puuhakkeesta tehdään sellua valkolipeän avulla korkeassa lämpötilassa.
Sulfonointi	Orgaaninen reaktio, jossa yhdisteeseen liitetään sulfonihapporyhmä.
Tislaus	Erotusmenetelmä, toisiinsa liuenneiden aineiden erottamiseen toisistaan, menetelmä perustuu aineiden erilaisiin kiehumispisteisiin.
Titraus	Menetelmä, jolla voidaan selvittää näytteen ainemäärä, pitoisuus tai pH - arvo. Perustuu titrausliuoksen ja näytteen väliseen reaktioon.
Tärpähti	Neste, jota saadaan havupuiden pihkasta. Ominaisuuksiltaan väritön tai kellertävä, haihtuva ja tulenarka.

1 JOHDANTO

Opinnäytetyön tarkoituksena oli todentaa Aquasant Mipromex MAT 4110- mittarin soveltuvuutta raakamäntyöljyn vesipitoisuuden määrittämiseen. Työssä pyrittiin määrittämään mittarin tarkkuutta eri vesipitoisuuksissa ja selvittää miten raakamäntyöljyn vaihtelevat ominaisuudet, kuten suolat ja hartsihapot, vaikuttavat mittarin toimintaan.

Aquasant Mipromex MAT 4110- mittarin toiminta perustuu vaihtovirtavastukseen, eli impedanssiin, jonka arvo riippuu tutkittavan seoksen sähkönjohtokyvystä, mikä puolestaan riippuu raakamäntyöljyn koostumuksesta. Tässä työssä selvitettiin, voidaanko yllä mainittua mittaria riittävän luotettavasti käyttää tehtaalle toimitettavan raakamäntyöljyn vesipitoisuuden mittaamiseen.

Näytteitä otettiin mäntyöljyä tuovien säiliöautojen tyhjennyksen yhteydessä, jotka laboratorio analysoi Karl Fischer- titraus menetelmällä ja siitä saatua vesipitoisuutta verrattiin mittarin osoittamaan vesipitoisuuteen.

Työ tehtiin Forchem Oy:n toimeksiantona Rauman tehtaalla. Työ suoritettiin kesän ja syksyn aikana vuonna 2013. Näytteet analysoi Nab Labs Oy Rauman yksikkö.

2 FORCHEM OY

2.1 Yritys

Forchem Oy, rakennusaikaiselta nimeltään Rauma Forest Chemical, on mäntyöljyn tislaamiseen ja jalostukseen erikoistunut yritys, joka perustettiin vuonna 2000. Forchem oli valmistuttuaan marraskuussa 2002 maailman suurin nykyaikainen tislaamo. Forchem myytiin MB- Rahastoille vuonna 2007. Yrityksen liikevaihto oli vuonna 2012 noin 130 miljoonaa euroa.

Joulukuussa 2004 Forchemille sertifioitiin standardit ISO 9001, ISO 14001 ja OHSAS 18001. Standardi ISO 9001 on laadunvarmistusta varten. ISO 14001 takaa, että yrityksellä on ympäristöjohtamisjärjestelmä. OHSAS 18001 tarkoittaa, että Forchemilla on sertifioitu työterveys- ja työturvallisuusjärjestelmä. Yritys kuuluu Nolla tapaturmaa-foorumiin ja sille on myönnetty ylin työturvallisuuden tasoluokitus ”Maailman kärjessä”.

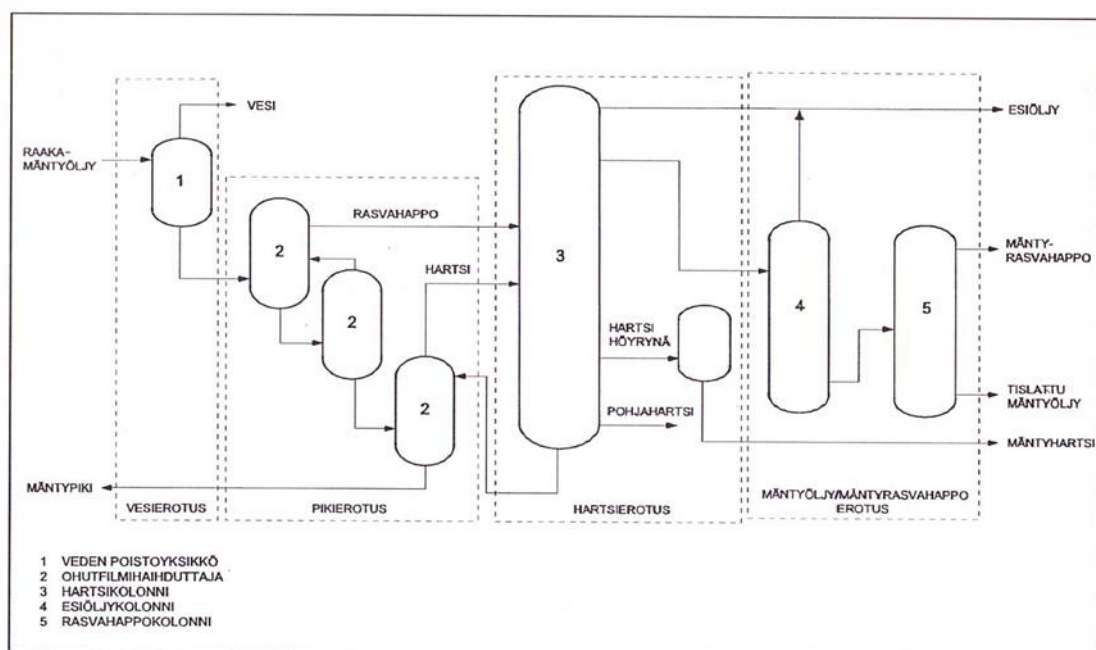
Portugalilainen perhe yritys, Respol Group, osti Forchem Oy:n lokakuussa 2013.



2.2 Prosessi

Forchemin tislusprosessi perustuu tyhjiötislaamiseen. Raaka-aineena prosessiin käytetään raakamäntyöljyä, jota saadaan selluteollisuudesta. Päätuotteina mäntyöljyn tislauksesta saadaan mäntyrasvahappoa, mäntyhartsia, esiöljyä, pikeä, tislattua mäntyöljyä, sekä jatkojalosteena hartsisaippuaa.

Tislaus on vanha erotusmenetelmä, joka perustuu nesteiden erilaisiin kiehumispisteisiin. Kun nesteen höyrynpaine ja ulkoinen paine ovat yhtä suuria, neste alkaa kiehua. Käytännössä tislaus toimii siten, että tislattavaa seosta kuumennetaan yli sen kiehumispisteen. Kuumennuksessa herkemmin haihtuvat komponentit höyrystyvät ja nousevat kolonnin huipulle, josta se menee ulos ja osa siitä palautetaan jäähtyneenä takaisin kolonniin nesteinä ja osa poistetaan tisleenä. Raskaammat haihtumattomat komponentit valuvat kolonnin seinämiä pitkin kohti sen pohjaa. Takaisin palautetussa nesteessä on suurempi kevyemmän aineen pitoisuus, kuin kolonniin tulevassa syötössä. Palautuksella, jossa höyry tiivistetään nesteeksi ja ohjataan takaisin kolonniin, tehdään tisleestä puhtaampaa ja rikkaampaa. Kolonnin pohjalta otetaan ulos nestettä, jonka raskaamman ainesosan pitoisuus on suurempi kuin kolonniin tulevassa syötössä. Osa tästä ohjataan kiehuttimen kautta takaisin kolonniin höyrynä. Kolonnissa kevyemmät komponentit ovat kolonnin yläosassa ja raskaammat alaosassa. /16/



Kuva 1: Mäntyöljyn tislaus. /1/

2.3 Tuotteet

2.3.1 Mäntypiki

Mäntypiki (engl. Tall Oil Pitch) on tervan kaltainen materiaali. Forchemilla mäntypiestä käytetään kauppanimeä Fortop600. Käyttökohteena mäntypiellä on pääosin biopolttoaineissa energian tuotannossa. Mäntypiki on erinomainen polttoaine, sillä se on vähärikkinen ja lisäksi uusiutuva raaka-aine. Muita käyttökohteita ovat painovärien sideaineet, asfaltin valmistus ja kumi- sekä kaivosteollisuuden prosessit. Mäntypieessä on myös betasitosterolia, jota käytetään muun muassa terveysvaikutteisissa elintarvikkeissa.

2.3.2 Mäntyhartsi

Forchemilla on mäntyhartseja (engl. Tall Oil Rosin, TOR) eri laatuja, For85, For87 ja For90. Eri laadut poikkeavat toisistaan pehmenemispisteen sekä hartsihapon pitoisuuden suhteen. Mäntyhartsi antaa asiakkaille luontoystävällisemmän vaihtoehdon esimerkiksi kumihartseille.

Mäntyhartsin suurin käyttöalue on liimasovellukset; sitä käytetään myös kuumasulaliimoissa, paperinvalmistuksen hydrofobiliimoissa ja painovärien sideaineissa, sekä kumiteollisuudessa.

2.3.3 Mäntyrasvahappo

Mäntyöljyn rasvahappo (engl. Tall Oil Fatty Acid, TOFA) tuotteita on For 2 ja For 2x, nämä ovat Forchemin klassisia tuotteita. Niiden ominaisuuksiin kuuluu vaalea ja vakaa väri, sekä For 2x:n kylmän sietokyky. Raaka-aineen alkuperä, pohjoismainen mänty, ja vuoden ajat vaikuttavat rasvahapon ominaisuuksiin. Mäntyöljy rasvahapoissa on korkea rasvahappopitoisuus, hartsihappo ja suopaluku ovat alhaisia. Niitä käytetään maaliteollisuuden öljymaalien sideaineena, pinnoitteiden raaka-aineina, puhdistusaineiden valmistuksessa, malmien rikastuskemikaaleina, metallintyöstööljyissä, voitelu- ja hydraulioöljyissä ja polttoaineiden lisäaineina.

2.3.4 Tislattu mäntyöljy

Tislattu mäntyöljy (engl. Distilled Tall Oil), lyhennettynä DTO, sisältää noin 10–40% hartsihappoja ja halutun määrän rasvahappoja. Koska molemmat, hartsi- ja rasvahapot, ovat muuttumattomia, tärkeitä käyttökohteita tislatulle mäntyöljylle ovat alkydihartsit sekä ajoneuvojen pinnoitteet. DTO toimii tässä katalyyttinä ja näin nopeuttaa pinnoitteen kuivumista. DTO:sta valmistetaan myös lakkaa halpoihin tapetteihin käsittelemällä DTO kalkilla. Samalla käsittelyllä valmistetaan myös kittejä ja silotteita. DTO:ta käytetään myös pinta-aktiivisten aineiden valmistukseen. Pinta-aktiiviset aineet, eli tensidit, voivat ottaa vesiliukoisten saippuoiden muodon (natrium, kalium ja ammonium), näitä käytetään hankaussaippuihin. DTO voidaan käsitellä myös etyleenioksidilla muodostaen ionittomia tensidejä, jotka kestävät paremmin esimerkiksi pesuveden kovuutta. Nämä adduktit ovat öljy- tai vesiliukoisia tai riippuen etyleenioksidin suhteellisesta osuudesta osittain liukoisia molempiin. Anioniset tensidit eli saippuat voidaan valmistaa addukteista sulfonoinnilla ja sitten neutraloimalla emäksellä.

Tunnetuimmat pesuaineet, johon tislattua mäntyöljyä käytetään, ovat kauppanimeltään Tolu ja mäntysuopa.

2.3.5 Mäntyhartsisaippua

Mäntyhartsisaippuaa valmistetaan mäntyhartsista ja sitä tarvitaan sellutehtailla sellun valmistusprosessiin sellun pesuvaiheeseen, sekä koivusellun uutteenalentajana. Tuote on nimetty Forext 35/90.

Taulukko 1. Forchemin tuotteet

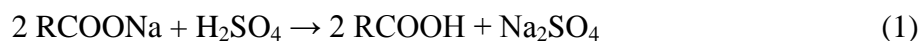
Tuote	Engl. nimi	Lyhenne
Piki	Tall Oil Pitch	TOP
Hartsi	Tall Oil Rosin	TOR
Rasvahappo	Tall Oil Fatty Acid	TOFA
Tislattu mäntyöljy	Distilled Tall Oil	DTO
Mäntyhartsisaippua	Tall Oil Rosin Soap	Forext

3 RAAKAMÄNTYÖLJY

3.1 Raakamäntyöljyn tuotanto

Raakamäntyöljy on sulfaattiselluteollisuuden rinnakkaistuote. Alkalisessa sulfaattisellukeitossa puun sisältämät rasva- ja hartsihapot saippuoituvat ja muodostavat keittoliuokseen kolloidisen emulsion. Keiton lopussa muodostuva emulsio on mustalipeässä. Mustalipeä johdetaan haihduttamolle ja väkevöidään sellun erotuksen jälkeen. Kun mustalipeä väkevöidään haihduttamalla, välilipeän pintaan nousee mäntysuopa. Mäntysuopa sisältää enimmäkseen rasva- ja hartsihappojen natriumsuoloja, suopa erotetaan lipeän pinnalta.

Mäntysuopa tehdään happamaksi palstoitusprosessissa. Palstointi voi olla panos- tai jatkuvatoiminen prosessi 90...100 °C lämpötilassa. Rikkihappoa tai jätehappoa käytetään palstoitushappona. Jätehappoa saadaan klooridioksidin valmistuksesta sellun valkaisulaitokselta. Palstointiprosessi voi olla kaksivaiheinen, jolloin alkuhapotus tehdään hiilidioksidilla ja pH:n alentaminen rikkihapolla. Mäntysuovan pH laskee tasolle 3...5, jolloin rasva- ja hartsihapot muuttuvat happomuotoon:



Raakamäntyöljy nousee prosessissa palstointinesteen pintaan, josta se erotetaan dekanttoimalla tai separaattorin avulla. /1, 12, 13/

3.2 Koostumus

Mäntyöljyn englanninkielinen nimi, Tall Oil, tulee ruotsinkielisestä sanasta, Tallolja. Raakamäntyöljy on väriltään ruskeaa ja sen tuoksussa haisee seoksessa olevat rikkiyhdisteet.

Raakamäntyöljyn koostumus riippuu sellunvalmistukseen käytetystä puulajista ja laadusta. Eri puulajien koostumuksia on koottu taulukkoon 2. Puun laatuun vaikuttavat puun kasvupaikka, vuodenajat sekä puun ja hakkeen varastointi. Pääkomponentteina raakamäntyöljyssä ovat hartsihapot, rasvahapot ja saippuoitumaton neutraaliainesosa. Hartsi- ja rasvahapot ovat mäntyöljyn arvokkaimmat komponentit. Raakamäntyöljyn fysikaalisia ominaisuuksia nähdään taulukosta 2. /2, 7/

Taulukko 2 Eri puulajien koostumuksia. /7/

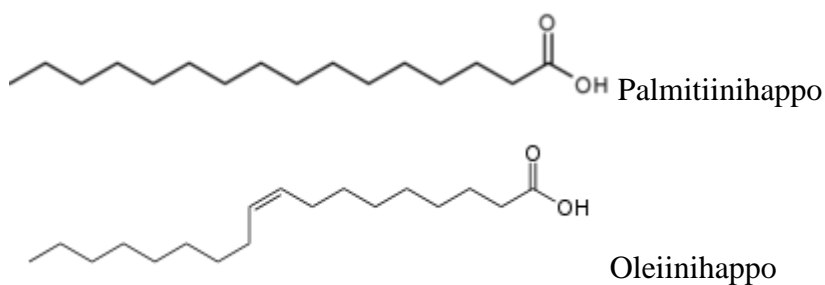
	Mänty	Kuusi	Koivu
Estereitä, %	40	43	58
Rasvahapot, %	18	10	6
Rasvahappo kg/t puu	15- 20	4- 8	12- 18
Hartsihapot, %	34	25	0
Hartsihappo kg/ t puu	5- 10	1- 2	-
Uuteaineet, %	~3	~1	~2

Taulukko 3 Raakamäntyöljyn fysikaaliset ominaisuudet /7/

Ominaisuus	Arvo
Kiehumislämpötila (1,33kPa)	180 – 270 °C
Höyrystyslämpö	290- 330 kJ/kg
Ominaislämpökapasiteetti	2,1- 2,9 J/g C
Palamislämpö	33000- 38000 kJ/kg
Tiheys	950- 1020 kg/m ³
Viskositeetti	25- 40 mPa*s

3.2.1 Rasvahapot

Raakamäntyöljyssä olevat rasvahapot ovat pääasiassa öljyhappoa (9-oktadekeenihappoa) ja linolihappoa (9,12-oktadekadieenihappoa). Mäntyöljy sisältää näiden lisäksi 4...13 % pinoleenihappoa (5,9,12-oktadekatrieenihappoa), sekä pieniä määriä palmitiinihappoa (heksadekaanihappoa), ks. kuva 2, ja puun sisältämiä tai prosessin aikana muuttuneita muita rasvahappoja. /2/

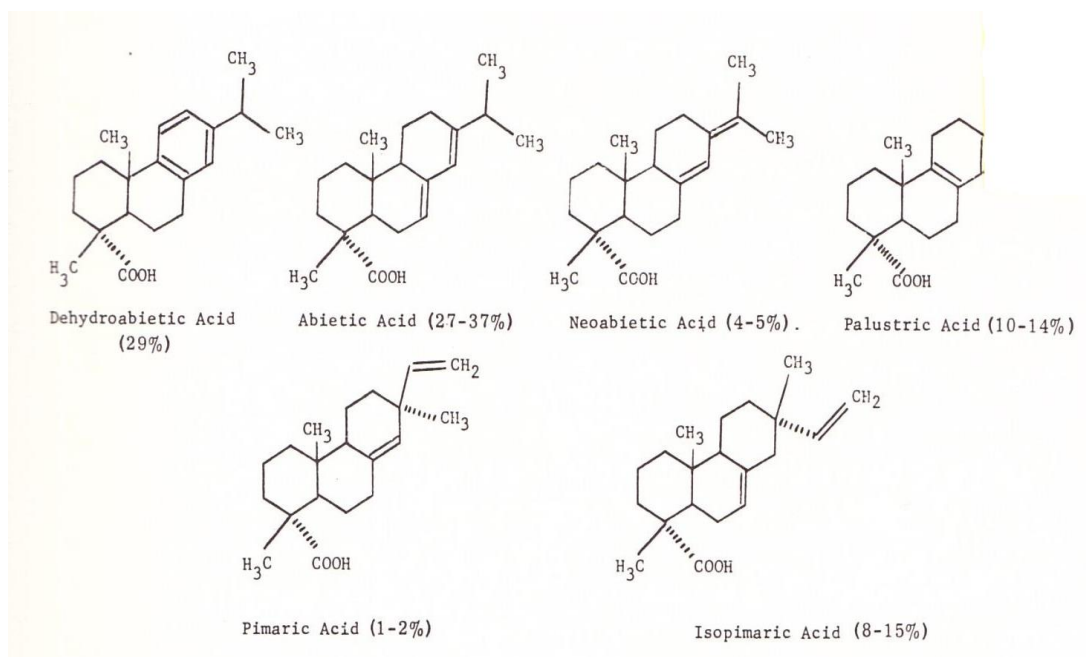


Kuva 2: Mäntyöljyn rasvahappoja

3.2.2 Hartsihapot

Mäntyhartsihapoissa on kaksi erilaista funktionaalista ryhmää: karboksyyli-ryhmä ja kaksoissidoksia. Nämä funktionaaliset ryhmät mahdollistavat monia hartseille tyypillisiä reaktioita. Esimerkiksi isomeroituminen, jossa kaksoissidoksia katkeaa. Mäntyhartsi koostuu useista eri hartsihapoista, joilla kaikilla on sama empiirinen kaava, $C_{20}H_{30}O_2$, ja perusrunkona kolmirengasrakenne.

Raakamäntyöljy koostuu pääasiassa abietiinihapoista. Raakamäntyöljyn tärkeimmät hartsihapot ovat abietiini-, dehydroabietiini-, palustriini-, neoabietiini-, pimaari- ja levopimaarihappo. Hartsihappojen suhde riippuu raaka-aineena käytetyn puun lajista ja prosessista. /2, 13/

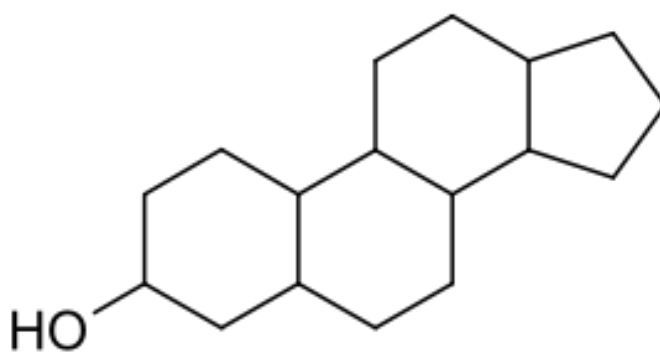


Kuva 3 Raakamäntyöljyn hartsihappoja. [2]

3.2.3 Neutraalit aineet

Raakamäntyöljyn neutraaliaineet ovat pääasiassa steroleja (eniten β -sitosterolia), diterpeenialkoholeja (abietanolia) ja diterpentiinaldehydejä (abietanaalia). Neutraalit aineet sisältävät polyprenolisia yhdisteitä, esimerkiksi skvaleenia ja betulaprenoleja, ja triterpeenialkoholeja, esimerkiksi metyyliisykloartenolia, jos sulfaattikeiton raaka-aineena on käytetty koivua.

Vesi, suolat sekä rikkiyhdisteet kuuluvat myös raakamäntyöljyn neutraaleihin aineisiin. /2, 13/



Kuva 4 Sterolin perusrakenne

4 AQUASANT MIPROMEX

4.1 Aquasant-mt Switzerland

Aquasant measuring technique Ltd perustettiin vuonna 1982 Sveitsin Bubendorfissa. Yritys tarjoaa korkealaatuisia käyttölaiteita kemian teollisuuteen.

Laitteita käytetään kemian teollisuudessa, esimerkiksi sameus-, rajapinta- ja konsentraation mittaukseen. Mittarimalleja ovat muun muassa rengasmaisen mitta-anturi putkistoon, jota käytettiin tässä työssä, sekä sauvamainen mitta-anturi säiliöihin. /6/



4.2 MAT 4110

MAT 4110 on työssä käytetty rengasmainen, putkeen asennettava mittari. Kyseessä on online- mittari, joka tässä työssä mittaa tehtaalle tuodun raakamäntyöljyn vesipitoisuutta impedanssin ja sähkön johtokyvyn avulla. Tehtaalla mitataan raakamäntyöljyn vesipitoisuutta online- mittauksella.



Kuva 5 Rengasanturi

4.2.1 Käyttökohteet

Mittalaitetta sovelletaan petrokemiallisten nesteiden tunnistamiseen vedestä, faasitunnistukseen putkessa, sekä tyhjän putken tunnistukseen. Mittari toimii lämpötila-alueilla $-20...+100\text{ }^{\circ}\text{C}$ tuotteella ja $-20...+60\text{ }^{\circ}\text{C}$ mittapäällä. Kyseisen mittarin kaltaista mittalaitetta on käytetty esimerkiksi Neste Oil Porvoon tehtailla öljyn ja veden faasieron tunnistamiseen. /6, 9, 10/

4.2.2 Toimintaperiaate

Mipromex- mittausjärjestelmä perustuu sähkönjohtokykyyn sekä vaihtovirtavastukseen eli impedanssimittaukseen. Kyseessä on dynaaminen faasitunnistus kahden toisiinsa sekoittumattoman nesteen kesken. Sovelluksen mittauspiiri on stabiili ja sillä on suuri erottelukyky. Sovelluksen dynaaminen signaalinkäsittely on numeerisesti toteutettu.

Tässä työssä mittari havaitsee raakamäntyöljystä veden, koska vedellä on suurempi johtokyky kuin mäntyöljyllä. Mitä enemmän vettä raakamäntyöljyssä on, sitä paremmin se johtaa sähköä, ja sitä suurempia ovat pulssin, sähkövirran ja vesiprosentin lukemat mittalaitteen näytöllä.

Mipromex MAT 4110- mittarissa on kaksi toisistaan riippumatonta mittapiiriä ja yksi mittaussignaali. Mittauselektroniikan lähettämä impulssi muuttuu vastapainoksi kompensoidulle ja suodatetulle impulssiarvolle ja edelleen 4-20mA signaaliksi toimiaukseen valitussa mittauspiirissä. Antosignaali esitetään impulssiarvona, %- arvona tai mA- arvona. Mittauksen raja-arvot (L= Low, H= High) voidaan asettaa kymmenen ja kahden tuhannen impulssin välille. Mittaussignaalin nollakohta voidaan valita automaattisesti ja/tai tallennettu arvo voidaan modifioida laitteen näppäimillä. Mittauspiiri on laitekohtainen. Myös mittauspiiri voidaan tallentaa automaattisesti tai manuaalisesti laitteen näppäimillä. Impulssin signaali muuntuu aina alueelle 0-100%. Mittarin parametreja voidaan muokata ja tallentaa laitteen menu- toiminnolla. Häiriösignaaleissa näkyvät häiriön kesto aika ja päivämäärä.

Tuote, jonka vesipitoisuutta mitataan, täyttää putken ja siinä olevan mittausanturin. Mittauksessa impedanssi vaihtelee dielektrisen vakion ja/tai johtokyvyn orgaanisen aineen tai vesiliuoksen ominaisuuksien mukaan. Mitattu impedanssin summa signaali muuttuu elektroniikassa suoraan ohjesignaaliksi ja muuntuu impulssipaketteina analogiseen lähettimeen (mipromex MAT). /9/

5 ANALYYSIT

5.1 Karl Fischer

Karl Fischer, lyhennettynä KF analyysi, on maailman laajuisesti tunnettu ja käytetty metodi, jolla määritetään pH:ta ja vesipitoisuutta. Veden määritysanalyysien, jotka vaativat monimutkaisia laitteita, kuten spektrometria, kaasukromatografiaa tai spektroskopia, lisäksi ovat asemansa vakiinnuttaneet kaksi muuta metodia, eli kuivaus sekä titraus. Kuivauksen haittapuolia ovat, että kuivauksessa saattaa poistua ja useimmiten poistuu myös muita komponentteja kuin vettä. Lisäksi tulosten saaminen saattaa kestää kauan, koska kuivaus useimmiten kestää useamman tunnin. Verrattuna kuivaukseen titraus metodit ovat täsmällisempiä, sillä reagenssien reaktiossa vain vesi saadaan määritettyä. Analyysi on myös nopea; normaalisti aikaa kuluu vain muutama minuutti. KF- titrauksen avulla saadaan määritettyä sekä sitoutunut että sitoutumaton vesipitoisuus aineesta, esimerkiksi tässä työssä raakamäntyöljystä. Metodi toimii suurella pitoisuusalueella aina miljoonasosista 100 %:seen veteen asti.

5.1.1 Reagenssit

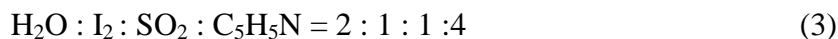
Karl Fischer- reagenssissa jodi- ja rikkidioksidi liuosta on sekoitettuna pyridiiniin ja metanoliin. Esimerkiksi alkuperäinen reagenssiseos valmistetaan seuraavasti: 254g jodia liuotetaan 5 litraan metanoliin, tämä käsitellään 790 grammalla pyridiiniä, sekoitetaan huolellisesti ja lisätään 192g rikkidioksidia SO_2 . 1ml KFR, Karl Fischer reagent, vastaa noin 3mg vettä (H_2O).

5.1.2 Kemiaalliset reaktiot

Karl Fischer esitteli veden määritykseen kyseisellä reagenssilla seuraavan yhtälön:

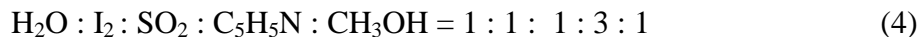


Tästä saatiin moolisuhde:



Ensimmäinen moolisuhde oli väärin, koska Karl Fischer päätteli, että metanoli toimii vain liuottimena ja pyridiini muodostaa lisäaineyhdisteet happojen kanssa.

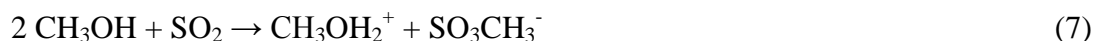
Moolisuhde korjattiin myöhemmin oikeaksi:



Ensimmäisessä osareaktiossa vesi muodostaa pyridiini rikki trioksidin, mikä taas reagoi edelleen metanolin kanssa:



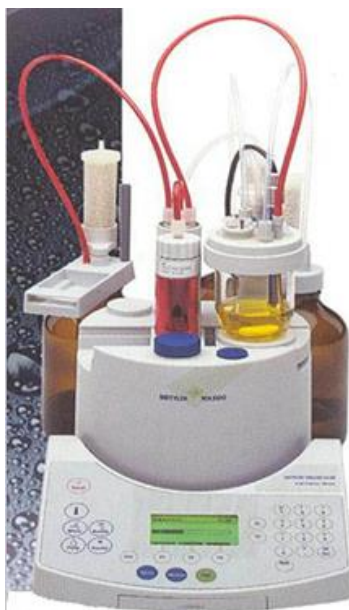
Tämän jälkeen huomattiin, että KF- reagenssissa reagoiva komponentti ei ollutkaan rikkidioksidi, paremminkin monometyylisulfaatti- ioni, joka on muodostunut rikkidioksidista ja metanolista:



Pyridiini ei osallistu itse reaktioon, mutta toimii puskurina. Näin ollen pyridiini voidaan korvata toisella sopivalla emäksellä (RN) seuraavasti:



Karl Fischer reaktio metanoliliuoksessa noudattaa yhtälöä:



Kuva 6 Karl- Fischer- titraattori. /4/

5.2 Tuhka-analyysi

Tuhka-analyysia tutkittiin 1987 ja uudelleen 1999 elintarvike teollisuudessa, 14:sta eri laboratoriolta ja 7 eri elintarvikkeella. Tuhka-analyysi tehdään elintarvikelaboratorioissa laskettaessa elintarvikkeen energiasisältöä, mutta tässä työssä analyysia hyödynnettiin raakamäntyöljyn suolojen määrittämiseen. Tuhkapitoisuudella tarkoitetaan sitä epäorgaanista ainesta, joka jää jäljelle, kun vesi ja orgaaninen aine on kuumennettu ja tarvittaessa hehkutettu pois.

Tuhka-analyysi suoritetaan siten, että punnitaan tarkasti tutkittava näyte upokkaseen, joka siirretään lämpökaappiin. Lämpökaapissa on lämpötilaohjelma, joka nostaa lämpötilaa portaittain, riippuen tutkittavan aineen ominaisuuksista. Tässä työssä lämpötilaa nostettiin 625 °C:en, jolloin oletetaan että kaikki orgaaninen materiaali on palanut pois. Tällöin jäljelle jää vain tuhkaa, joka on eri mineraalien ja metallien oksideja. Upokas jäähdytetään uunissa ja eksikaattorissa, jonka jälkeen upokas punnitaan uudelleen ja tulosten erotuksesta lasketaan tuhkapitoisuus prosentteina. /5, 14/

5.3 Kuljetusmatkan vaikutus raakamäntyöljyyn

5.3.1 Työn tarkoitus

Raakamäntyöljyä tulee sellutehtailta, sillä se on sulfaattiselluteollisuuden rinnakkais-tuote. Työssä tarkoituksena oli analysoida tehtaan, josta raakamäntyöljy tulee, ja Forchemin välisen etäisyyden vaikutusta mitattavaan raakamäntyöljyn laatuun. Keskeinen kysymys tässä työssä oli, vaikuttaako välimatka mittarin toimintaan. Hypoteesi: Pitkällä matkalla raakamäntyöljy ja vesi ovat pidempään auton säiliössä. Tällöin vesi laskeutuu painovoiman vaikutuksesta säiliön alaosaan, sillä veden tiheys on suurempi kuin raakamäntyöljyn ja on näin ollen öljyä raskaampaa. Veden ja öljyn erottumiseen vaikuttaa myös lämpötila, sillä aineiden tiheydet ovat erilaiset eri lämpötiloissa. Veteen liukenee raakamäntyöljystä tärpättejä ja mitä enemmän matkaan kuluu aikaa, sitä enemmän tärpättejä liukenee.

Tulevien kuormien mittauspöytäkirjasta, liite 4, havaitaan, että tehtaan 1 kohdalla vesipitoisuus erot laboratorion analyysien ja mittalaitteen tulosten välillä poikkeavat huomattavasti toisistaan. Työllä yritettiin selvittää kyseistä ongelmaa.

5.3.2 Työn suoritus

Työn suoritukseen käytettiin kahden litran erotussuppiloa, lämpökaappia, raakamäntyöljyä ja mipromex 4110- mittaria. Raakamäntyöljyä laitettiin noin 1500g erotussuppiloon, öljystä otettiin 0-näyte, joka analysoitiin käyttämällä Karl Fischer- menetelmää, jotta tiedetään raakamäntyöljyssä jo valmiiksi ollut vesipitoisuus. Erotussuppiloon lisättiin 3 % vettä. Erotussuppiloa ravistettiin voimakkaasti ja otettiin toinen 0-näyte.

Suppilo asetettiin lämpökaappiin 60 °C:een. Erotussuppilon yläfaasista otettiin tunnin välein näyte kuuden tunnin ajan. Näytteiden pulssimäärä yritettiin mitata mipromexin demo- laitteella, mutta mittalaitteen mittausherkkyyks ja siten myös mittausalue ei ollut riittävän matalalla tasolla, joten laite ei mitannut kokeessa käytettyjä pieniä vesipitoisuuksia. Pulssi määrää oli tarkoitus verrata kuvaajaan, josta olisi saatu kyseisen näytteen vesipitoisuus. Näytteet olisi lähetetty laboratorioon analysoitavaksi.

5.4 Johtokykymittaus

Tämän kokeen tarkoituksena oli mitata raakamäntyöljy- vesi seosten johtokykyä eri vesipitoisuuksilla johtokykymittarilla. Seosten vesipitoisuudet olivat 0...20 % lisättyä vettä.

Työ aloitettiin tekemällä seokset, joihin punnittiin 0...20 % vettä ja loput raakamäntyöljyä erlenmeyereihin. Kokeessa käytettiin hanavettä ja raakamäntyöljyä, jonka lämpötila oli 60 °C. Vesi ja raakamäntyöljy sekoitettiin erlenmeyerää ravistamalla. Tämän jälkeen aloitettiin mittaukset. Mittauksen alkuvaiheessa jo huomattiin, että johtokyky mittari ei pystynyt mittaamaan sekoitettuja näytteitä vesipitoisuudella 20 %. Seoksiin lisättiin natriumsulfaattia 5 %, joka sekoitettiin seokseen erlenmeyerää ravistamalla. Tämän oletettiin nostavan sähkönjohtokykyä, mutta mittari ei pystynyt mittaamaan seosta suolankaan kanssa.

Mittauksesta pääteltiin, että veden ja raakamäntyöljyn seoksesta ei voida mitata johtokykyä, sillä mahdollisesti aineiden emulgoituminen häiritsee mittaria ja siksi se ei pysty tällaisesta seoksesta johtokykyä mittaamaan.

Vesi ja raakamäntyöljy eivät sekoitu homogeenisesti toisiinsa sekoittamalla, vaan ne emulgoituvat. Tässä emulsiossa, jossa vettä on öljyssä, pooliton öljy toimii ulkofaasina ja poolinen vesi sisäfaasina. Hypoteesina on, että kun raakamäntyöljyä pumpataan auton säiliöstä tehtaan säiliöön, pumppaus aiheuttaa raakamäntyöljyn ja veden emulgoitumisen. Emulsiossa raakamäntyöljy ympäröi vesipisarat, jolloin laitteen olisi hankala tunnistaa vesipisaroita öljyn seasta. /17/

5.5 Veden määrittäminen raakamäntyöljystä UV/VIS spektrofotometrillä

Työn tarkoituksena oli testata voisiko UV/vis spektrofotometrillä mitata vesipitoisuutta vesi- raakamäntyöljyseoksesta. Hypoteesina oli, että seoksien absorbanssit olisivat korkeat, kun vettä on vain vähän mäntyöljyssä, ja laskisivat aina vesipitoisuuden kasvaessa. Tällöin vettä olisi voitu määrittää raakamäntyöljystä kyseisellä kolorimetrisellä mittauksella.

UV/VIS spektrofotometrin pääkomponentit ovat säteilylähde, monokromaattori, näytetilä ja valodetektor. Laitteessa on hila, joka on tiheään uurrettu metallilevy ja se

aiheuttaa dispersion, eli erottaa aallonpituuksia. Hila hajottaa säteilyn eri aallonpituuksiksi ja sen asento määrää minkä suuruisen aallonpituuden säde osuu monokromaattorin ulostulorakoon ja näytteeseen. Valodetektorin tehtävä on muuttaa valo sähkösignaaliksi. Laite ilmoittaa mitattavan näytteen absorbanssin.

Työ aloitettiin tekemällä vedestä ja raakamäntyöljystä tarvittavat seokset. Seoksia tehtiin yhdeksän kappaletta, joiden vesipitoisuudet olivat 0, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15 ja 20 % vettä öljyssä. Raakamäntyöljyn, sekä veden lämpötilat olivat noin 60 °C. Seokset punnittiin yläkuppivaa'alla erlenmyereihin, ja sekoitettiin ravistamalla. UV/VIS spektrofotometriin asetettiin seosten pitoisuudet, sekä muut asetusarvot sen lämmettyä. Mittaukset aloitettiin pienimmästä vesipitoisuudesta ja edettiin suurempiin pitoisuuksiin. Absorbanssi nousi kolmanteen näytteeseen asti, jonka vesipitoisuus oli 2 %. Tämän jälkeen absorbanssi pysyi vakiona. Tämän arveltiin johtuvan siitä, että käyttämämme aallonpituus, 660nm, oli väärä. Tulokset ovat taulukossa 4.

Taulukko 4 UV/VIS spektrometrin tulokset

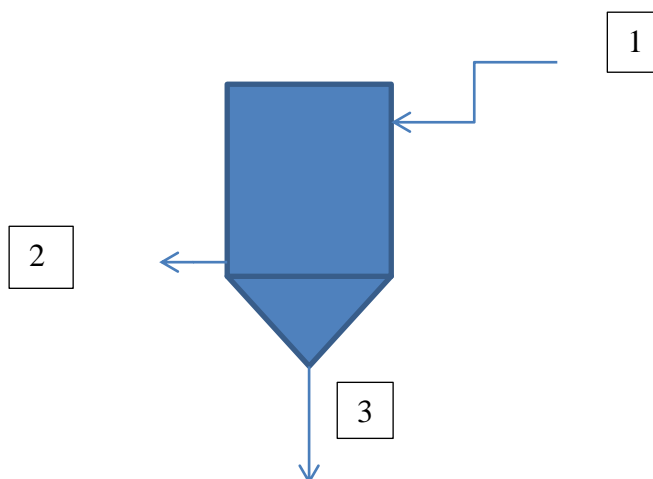
Näyte nro.	Vesipitoisuus [%]	Absorbanssi
1	0	3,135
2	1	3,913
3	2	4,000
4	3	4,000
5	4	4,000
6	5	4,000
7	10	4,000
8	15	4,000
9	20	4,000

6 RAAKAMÄNTYÖLJYN NÄYTTEENOTIN

Raakamäntyöljy kuormista, jotka puretaan Forchemille, otetaan näyte. Näytteenotin kerää näytteen automaattisesti ja se lähetetään laboratorioon analysoitavaksi Karl Fischer- menetelmällä. Työssä käytetyn, Mipromex MAT 4110- mittarin vesipitoisuuksia verrataan näytteenottimen keräämään näytteeseen, joten näytteenottimen toimintaakin tarkasteltiin.

6.1 Näytteenottimen toimintaperiaate

Näytteenotin aloittaa näytteen keräämisen 30 sekunnin kuluttua purkupumpun käynnistyksen jälkeen automaattiventtiilien avulla. Näytteenotin kerää 20 sekunnin välein noin yhden desilitran verran raakamäntyöljynäytettä kartion malliseen säiliöön. Säiliö on tilavuudeltaan noin 15–20 litraa. Säiliössä ei ole automaattista sekoitusta, mutta siellä oleva sekoitin toimii manuaalisesti ilmaventtiiliä avaamalla.



Kuva 7 Näytteenotin: 1) 20 sekunnin välein säiliöön kerätään näytettä kuormasta; 2) Näytteen otto venttiili; 3) Tyhjennys

7 MAT 4110 KÄYTTÖÖNOTTO

7.1 Mittarin asennus

Mittari asennettiin raakamäntyöljyn purkupumpun painepuolelle purkuputkeen. Mittarin näytölle rakennettiin oma kaappi. Asennustyön ja kytkennän suoritti Caverion Oy.



Kuva 8 Purkuputkeen asennettu mittari. Kuva 9 Kytkeyty mittarin näyttö.

7.2 Tehdasasetukset

Tehdasasetukset tarkoittavat niitä arvoja, jotka mittariin on esiasetettu laboratoriossa mäntyöljyllä suoritettuna koemittauksen 27.11.2012/J.Orte perusteella. Mittarin asennuksen jälkeen mittarin MAT 4110 asetukset tarkastettiin mittarin menu-valikosta, saatujen ohjeiden mukaan. Ohjeet ja asetusarvot ovat liitteessä 1.

7.3 Mittarin lukeminen

Mittarin näytöltä voidaan lukea kolme arvoa: impulssi (Imp), vesiprosentti (%) ja sähkövirta (mA). Mittarin arvoja seurattiin kuorman purun ajan ja niistä tehtiin muistiinpanoja minuutin välein. Muistiinpanoihin kirjattiin mittarin lukuaikaväli, vesiprosentit, impulssit, sähkövirrat ja näytteen numerot.



Kuva 10 MAT 4110 näyttö


7.4 Testaus 1


Saapuvista raakamäntyöljykuormista otettiin näyte näytteenottomelta ja näytteestä tehtiin vesiprosentin määrittäminen Karl Fisher- laitteistolla laboratoriossa. Analyysien tulosta verrattiin muistiinpanoihin, joita mittaria lukiessa oli kirjattu. Kuormien muistiinpanot löytyvät liitteestä 2. Kuormia seurattiin yhdestätoista kuormasta, joista viidessä mittarin vesiprosenttilukema joko pysyi tai laski nolnaan prosenttiin ja näytti näin virheellistä tulosta. Tämän vuoksi mittarin läpi ajettiin koeajo 1, kappaleessa 7.5, jonka perusteella mittari kalibroitiin uudelleen.


7.5 Koeajo 1

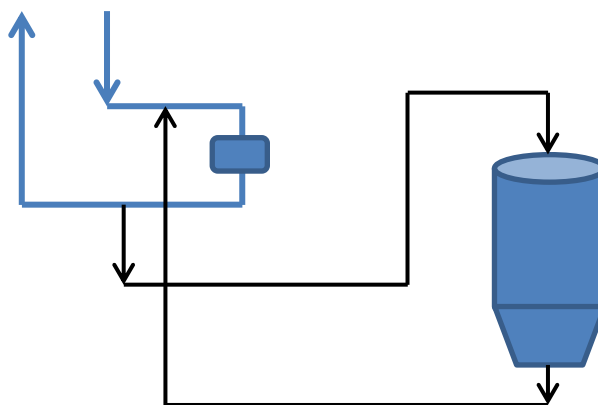
Koeajo suoritettiin siten, että noin 200 litran säiliöön laskettiin noin 150 litraa raakamäntyöljyä erästä kuormasta. Lämpötilaa ei mitattu. Putkistosta, jossa mittari sijaitsee, suljettiin siihen tulevat ja siitä lähtevät linjaventtiilit mittarin molemmilta puolilta, näin saatiin suljettu kierto koetta varten. Säiliön tyhjennysyhteeseen liitettiin pumppu, josta raakamäntyöljyä pumpattiin mittausrinjan, josta se edelleen virtasi mittarin anturin läpi ja palasi takaisin säiliöön.

 = MAT 4110

 = Koeajossa käytetty säiliö, tilavuus noin 200dm³

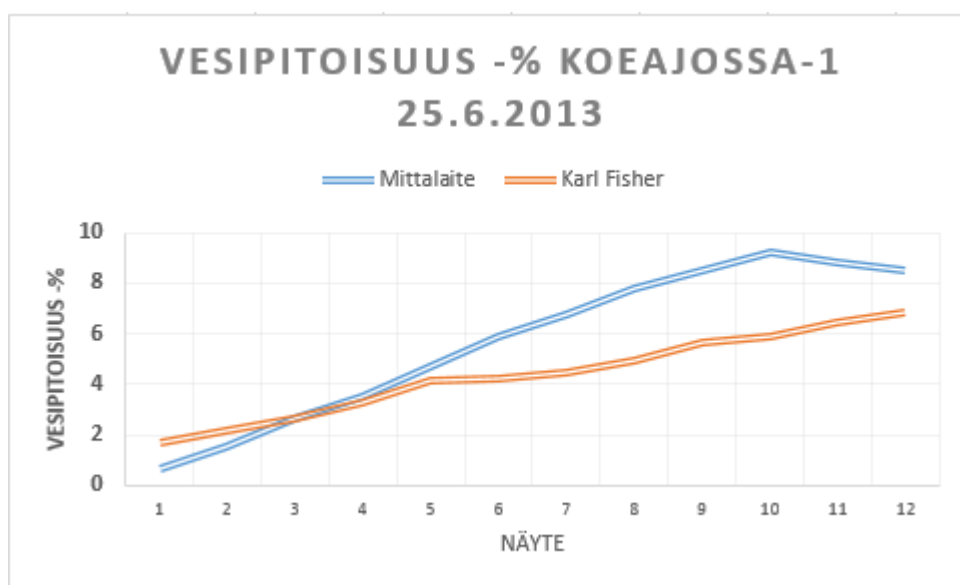
 = Raakamäntyöljyn linja purkupumpulta säiliöön, linjassa sulkuventtiilit kiinni kokeen ajan.

 = Koeajon letku, joiden kautta kokeessa käytetty raakamäntyöljy ja vesi seos ajettiin mittarin kautta takaisin koeajo säiliöön.



Kuva 11 Periaatekuva koeajosta

Säiliöön lisättiin vettä litra kerrallaan, vesi sekoitettiin öljyyn voimakkaasti sekoittajalla ja seosta pumpattiin muutama minuutti ja kirjattiin laitteen lukemat muistiinpanoihin. Muistiinpanoihin kirjattiin lisätyn veden määrä, mittalaitteen ilmoittama vesiprosenttilukema, impulssi-, mA-lukema ja annosteltu kokonaisveden määrä. Kirjaamisen jälkeen otettiin näyte, jokaisen lisäyksen jälkeen ja lähetettiin laboratorioon analysoitavaksi. Nollanäyte otettiin ennen lisäyksiä. Vettä lisättiin raakamäntyöljyn joukkoon yhteensä 11 litraa ja laboratorioon analysoitavaksi lähti 12 näytettä. Koeajon muistiinpanot ja laboratorion tulokset ovat liitteessä 3. Tulokset nähdään kuvasta 12. Koeajossa käytettyä välineistöä on kuvassa 13.



Kuva 12 Mäntyöljyn vesipitoisuus koeajossa 1.

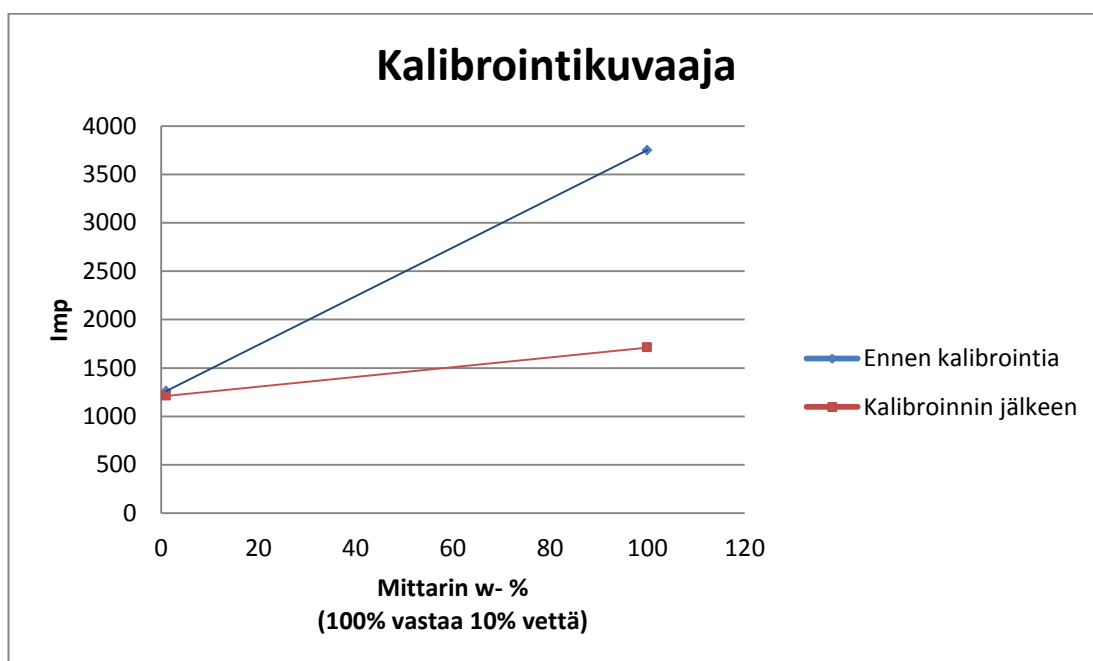


Kuva 13 Kalibroinnissa käytettyä välineistöä

8 MAT 4110 TARKKUUSKALIBROINTI

8.1 Kalibrointi

Koeajosta 1 saatujen tulosten perusteella laitetta kalibroitiin. Koeajon 1 tuloksista huomattiin, että mittari näyttää alemmissa vesipitoisuuksissa vähemmän kuin laboratorio ja taas ylemmissä vesipitoisuuksissa enemmän kuin laboratorio. Tästä pääteltiin, että mittausalueen alkupistettä pitäisi nostaa ja loppupistettä alentaa, jotta saataisiin mittarin ja laboratorion arvot samalle tasolle. Kalibrointikuvaajasta, kuva 14, nähdään, että kalibroinnilla pienennettiin mittausaluetta, alkuperäisen alueen kulma-kerrointa pienentämällä. Tämän jälkeen suoritettiin samanlainen koeajo. Kalibroinnissa muutettiin tehdasasetusarvoja laitteelta. Koeajon 1 tulokset ovat liitteessä 3.



Kuva 14 Mittausalueiden impedanssit vesipitoisuuden funktiona.

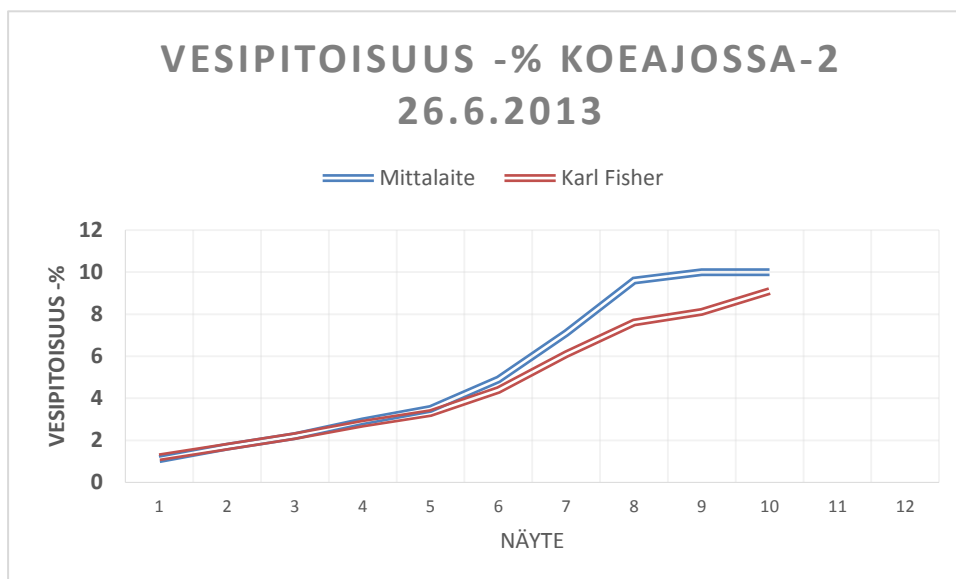
Taulukko 5 Kalibroinnissa muutetut arvot.

Mittalaitteen asetus	Tehdasasetusarvo	Muutettu arvo	Arvojen erotus
Nollapiste	1242 Imp	1212 Imp	30 Imp
Mitta-alueen manuaalinen säätö/ asetus	790 Imp	500 Imp	290 Imp
Signaali suo- datus	0,1 s	0,1 s	0 s

8.2 Koeajo 2

Koeajo suoritettiin kalibroinnin jälkeen. Ensimmäisestä koeajosta poiketen, tässä tarkkailtiin edeltävien lisäksi myös lämpötiloja, jotka kirjattiin muistiinpanoihin. Eri-tyisesti koeajossa seurattiin vesiprosentin lukeman kasvua, joka teoriassa olisi pitänyt olla yhden litran lisäyksen jälkeen noin puoli prosenttia. Vettä kyseisessä koeajossa lisättiin litrasta kolmeen litraan kerralla, yhteensä 15 litraa ja näytteitä laboratorioon lähetettiin 11 kappaletta.

Kalibroinnin jälkeisen koeajon 2 muistiinpanot ja laboratorion tulokset löytyvät kuvasta 15 ja taulukosta 6.



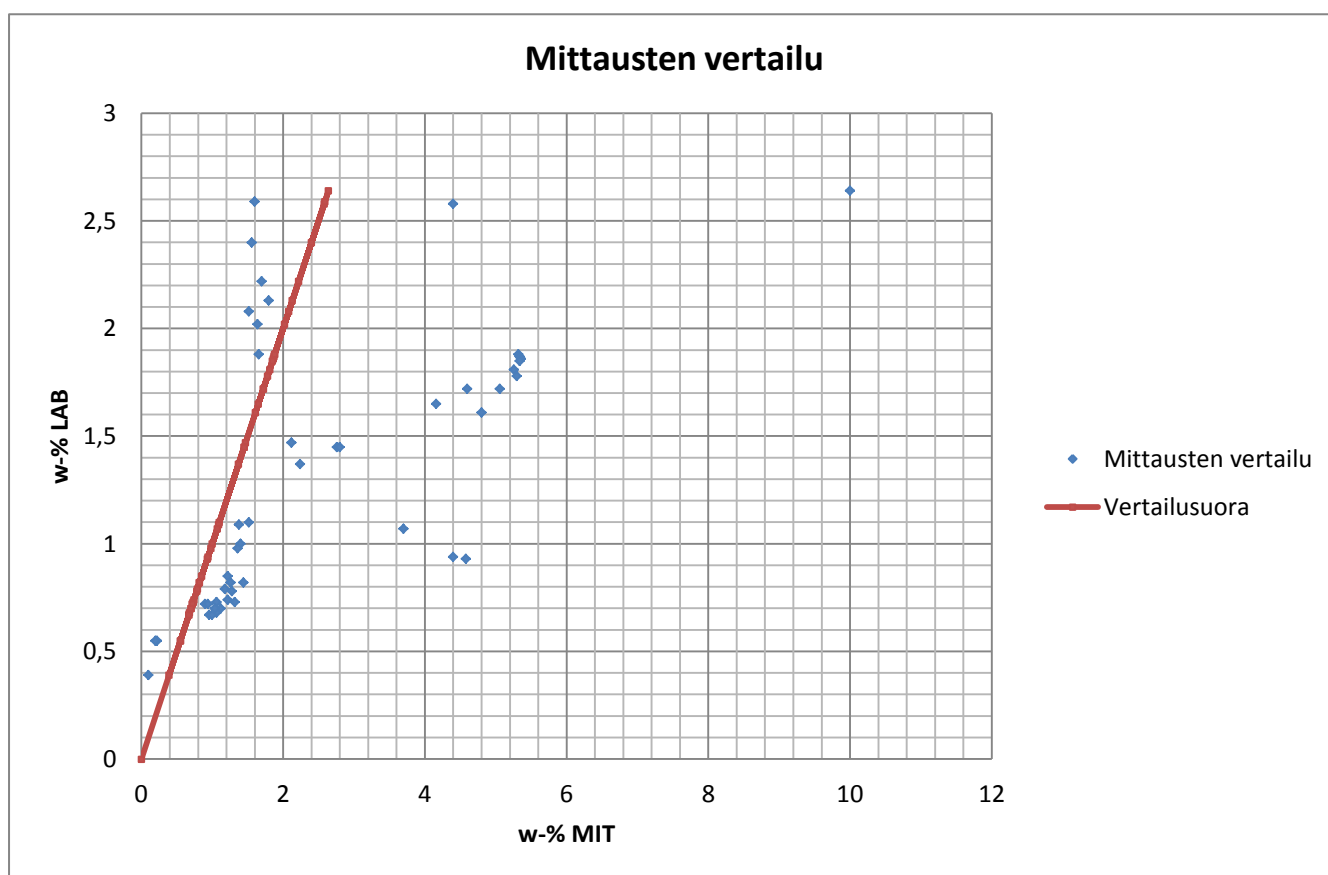
Kuva 15 Mäntyöljyn vesipitoisuus koeajossa 2.

Taulukko 6 Kalibroinnin jälkeinen koeajo 26.6.2013

Näyte	Lisätty vesi [l] (yhteensä)	Mittarin w- %	Pulssi Imp	Sähkövirta mA	Laboratorion w- %
0-näyte	0 (0)	1,1	57	5,82	1,15
1-näyte	1 (1)	1,7	85	6,69	1,69
2-näyte	1 (2)	2,2	110	7,49	2,19
3-näyte	1 (3)	2,9	144	8,61	2,78
4-näyte	1 (4)	3,5	174	9,57	3,28
5-näyte	2 (6)	4,9	244	11,81	4,43
6-näyte	3 (9)	7,1	358	15,46	6,06
7-näyte	3 (12)	9,6	480	19,36	7,62
8-näyte	1 (13)	10	522	20,00	8,13
9-näyte	0 (13)	10	605	20,00	9,10

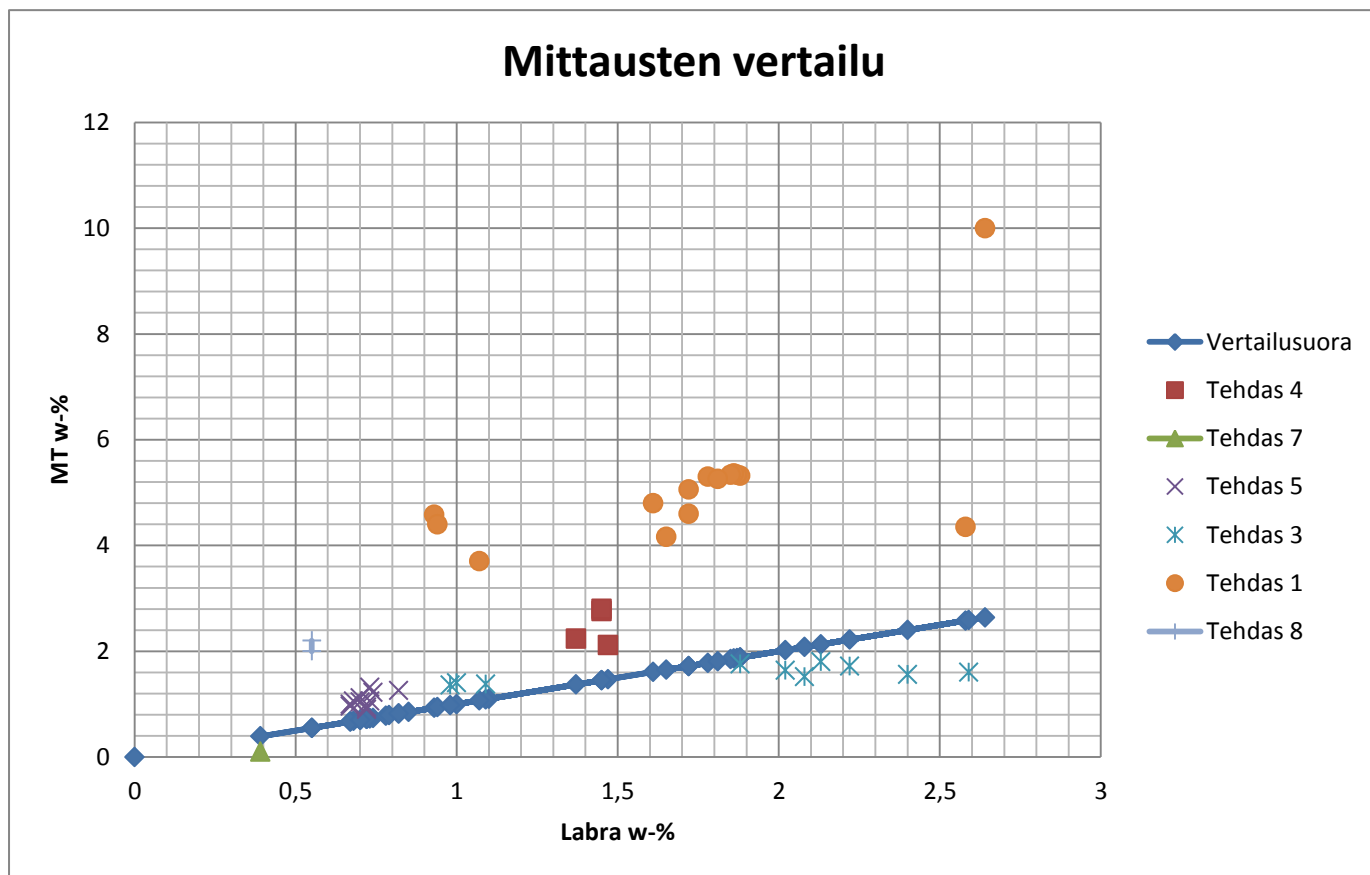
9 MAT 4110

Kalibroinnin jälkeen laitetta testattiin siten, että kuorman purun aikana otettiin näytteitä raakamäntyöljyn purkusäiliöön menevältä putkelta. Muistiinpanoihin kirjattiin mittarin näytöltä lukemat, näytteen numero ja lämpötila, joka luettiin mittalaitteelta samasta putkesta ja samanaikaisesti josta näyte otettiin. Näyte lähetettiin laboratorioon analysoitavaksi ja tuloksia verrattiin mittarin näyttämiin arvoihin. Näitä näytteitä otettiin 50 kappaletta. Muistiinpanot ja laboratorio tulokset löytyvät liitteestä 4. Kuormien mittausten vertailu on esitetty kuvassa 16.



Kuva 16 Mittausten vertailu. Vertailusuoralta nähdään, missä pisteet olisivat, jos laboratorion ja mittarin vesipitoisuudet olisivat samat. Mittausten vertailu- pisteet näyttävät paljonko mittarin (x-akseli) ja laboratorion (y-akseli) vesipitoisuudet eroavat toisistaan.

Mittauksissa havaittiin tehtaan 1 poikkeavan huomattavasti laboratorion arvoihin verrattuna. Seuraavaan kuvaajaan mittauspisteet merkittiin tehtaittain erikseen kuvassa 17.



Kuva 17 Tulosten vertailu tehtaittain.

10 LINEAARINEN REGRESSIO

10.1 Teoria

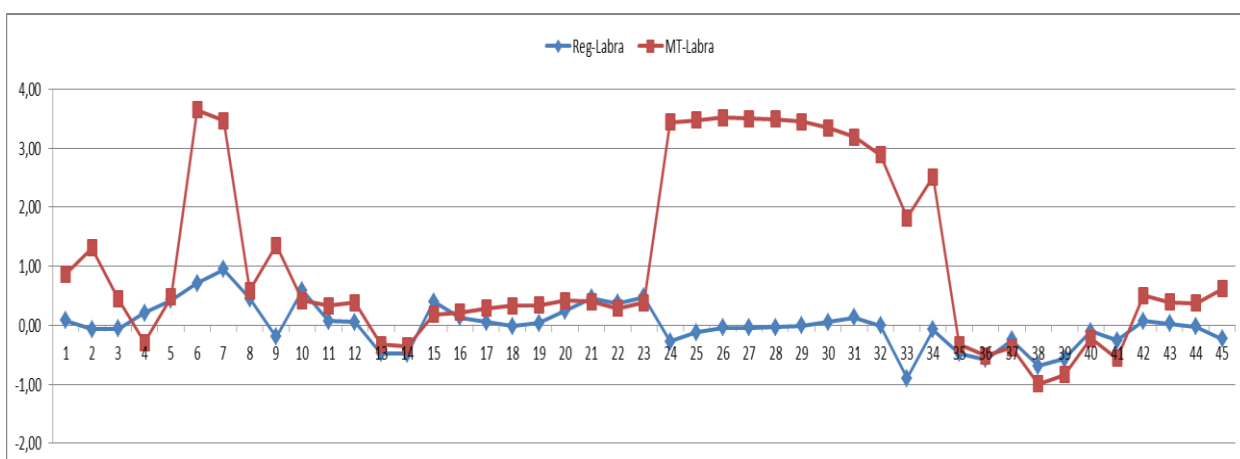
Lineaarinen regression on matemaattinen menetelmä, jota käytetään tapauksissa jossa on selittävä muuttuja ja selitettävä vastemuuttuja. Muuttujasta ja vastemuuttujasta on olemassa havaintoarvoja, joiden avulla regressio tehdään.

Lineaarisessa regressiossa havaintoarvoihin sovitetaan suora niin, että neliösumma havaintopisteiden ja sovitetun suoran virheiden välillä on mahdollisimman pieni, eli suora asetetaan kulkevaksi mahdollisimman hyvin havaintopisteiden kautta. /11, 15/

10.2 Lineaarisen regression sovellus

Tässä työssä lineaarinen regression tehtiin Excelillä. Havaintoarvoina olivat mittarin mittaamat impulssi ja sähkövirta lukemat, sekä lämpötila. Näitä arvoja verrataan mittarin vesipitoisuyslukemaan ja laboratorion mittaamiin vesipitoisuuksiin. Niin sanottu regression avulla ”arvattiin” oikea vesipitoisuyslukema, joka oli lähempänä laboratorion arvoja kuin vesimittarin ilmoittama lukema.

Regression tekeminen vaatii kuitenkin aikaa, lisää analyysyä ja siten kustannuksia, eikä menetelmää välttämättä saada riittävän toimivaksi. /11, 15/



Kuva 18 Testatuista kuormista tehty lineaarinen regressio, jossa punaisella on verrattu laboratorion ja mittarin saatuja arvoja ja sinisellä verrataan laboratorion ja tehdystä regressiosta saatuja arvoja. Laboratorion saadut arvot oletetaan oikeiksi. /11/

11 TULOKSIA

Taulukko 7 Tehtaiden raakamäntööljyjen koostumuksia

	Tehdas 1	Tehdas 3	Tehdas 4	Tehdas 5	Tehdas 7
Happoluku HL	148,7	134,1	133,1	152,2	140
Hartsihap- po- % HH %	34,6	26,5	23,1	35,2	26,7
Suopaluku SPL	0,25	0,33	0,21	0,00	0,14
Rasvahap- po- % RH %	42,6	42,8	45,4	43,8	45,6
Lämpötila keskiarvo [°C]	64,7	70,2	64	60,4	58
Tuhka- analyysi	0,11	0,42	0,06	0,01	0,05
Keskimää- räinen virhe mittarin ja laboratorion välillä [vesi- %]	+ 3,55	+/- 0,48	+ 1,05	+ 0,36	- 0,29

12 JOHTOPÄÄTÖKSET

Työn alussa mittari ei mitannut kaikkia kuormia, vaan näytti osalle nolla-arvoja. Kalibroinnin jälkeen ei tullut enää nollatuloksia, mutta mittarin lukemat olivat toisinaan hyvin poikkeavat laboratoriotuloksiin verrattuna. Varsinkin tehtaan 1 kohdalla mittari näytti väärää lukemaa toistuvasti.

Mittarin toimintaperiaate perustuu johtokykyyn, joten laboratoriossa tehtyjen johtokykymittauksien perusteella, mittari ei ole luotettava.

Mittarin epäluotettavuuden vuoksi se ei sovellu vesipitoisuuden mittaamiseen raakamäntyöljystä. Keskimääräisesti mittari teki virhettä kaikkien tehtaiden kesken +/- 1,58 % ja ellei huomioda tehtaan 1 kohdalla tulleita virheitä, keskimääräinen virhe mittarilla on +/- 0,58 %.

Epäluotettavuus voi johtua mittaria häiritsevistä asioista, esimerkiksi emulgoitumisesta ja raakamäntyöljyn eri koostumuksista, kuten suolojen määrästä. Mittarin epäluotettavuuden syytä ei saatu selville tässä työssä.

Vesiliuosten johtokyky riippuu siinä olevien sähköä johtavien ionien luonteesta, pitoisuudesta sekä lämpötilasta. Yleisesti poolittomat, eli varauksettomat, orgaaniset yhdisteet eivät johda sähköä. Erityisesti suurimolekyyliset orgaaniset yhdisteet, jotka sisältävät vaihtelevan määrän varauksia muodostavat ”epämääräisen” johtokyvyn. On kyseenalaista, onko vähäinen vesi edes tasaisesti jakaantunut kahden faasin ympäristössä. Faasit erottuvat toisistaan.

13 POHDINTA

13.1 Automatisointi

Jos mittari olisi todistettu toimivaksi, olisi sen voinut automatisoida järjestelmään. Mittarin viesti on tuotu automaatiojärjestelmään ja sen mittaustuloksesta saadaan hälytys asetetussa maksimivesipitoisuudessa. Tällä keinoin saatetaan detektoida suuria vesipitoisuuksia ja osoittaa kuormia, joista pyydetään laboratorion valvonta- analyysi. Muita käyttösovelluksia voisi olla esimerkiksi se, että mittarin havaitessa tehtaalle tulevan vesipitoisen kuorman voisi järjestelmä pysäyttää pumpun toiminnan tai ohjata automaattiventtiilien avulla vesipitoisen raakamäntyöljyn säiliöön, jossa vesi ja öljy erottuisivat. Vastaavassa kohteessa säiliön vesitystä voitaisiin helpottaa mittalaitteen avulla erottamaan vesi-öljyn faasiraja ja sulkemalla vesitysventtiili automaattisesti veden muuttuessa öljyksi.

13.2 Käyttökohteet Forchemilla

Forchemilla olisi ollut käyttökohteita mittarille satamassa oleviin säiliöihin, joihin puretaan myös raakamäntyöljykuormia. Näin seuranta olisi helpompaa ja ajan tasalla, vaikka näistäkin kuormista otetaan laboratorioon näytteet. Satamaan vietävät mittarit olisivat automatisoitu samaan järjestelmään, jolloin esimerkiksi valvomon päätteeltä pystyttäisiin seuraamaan tulevan öljyn vesipitoisuutta.

13.3 Muita mittalaitteita

Muita mittalaitteita, joilla vesipitoisuutta raakamäntyöljystä pystyttäisiin mahdollisesti määrittämään, voisi olla esimerkiksi viskositeetti- ja tiheysmittaus tai epäsuorat mittaukset, kuten kolorimetrinen mittaus väriabsorbanssin avulla.

Vaihtoehtona mittareille olisi vesifaasin erotus selkeytyssäiliössä, johon tulevat kuormat purettaisiin, ja näin vesi ja öljy erottuisivat. Veden voisi poistaa säiliön pohjalta ja mäntyöljy ajaa prosessiin tai vaihtoehtoisesti keskipakovoimainen vedenerotus separoimalla vesi öljystä. Selkeytyssäiliöön perustuvassa järjestelyssä ei olisi muuta taloudellista hyötyä kuin veden poistoon tarvittavan energiakustannuksen pieneminen, kun taas mittareita käyttämällä saataisiin kuormassa olevan veden määrä ja näin pystyttäisiin reklamoimaan tai/ ja maksamaan pelkästä raakamäntyöljystä, ei vedestä. Keskipakovoimaisessa erotuksessa veden määrä voidaan mitata kuormakohtaisesti erotetun veden virtaamasta. Tässä tekniikassa saattaa kuitenkin olla hankaluutena teknisen toimivuuden vaativat huoltotoimenpiteet.

LÄHTEET

1. Riistama, Laitinen, Vuori, Suomen kemian teollisuus, Tammer-Paino Oy, Tampere 2005
2. Tall Oil, Pulp Chemicals Association, New York, 1981
3. <http://www.forchem.com/>
4. <http://www.lloydlab.com/Equipments.php>
5. Nordic Committee on Food Analysis, no. 173 2nd Edition, 2005
6. <http://www.aquasant-mt.com/>
7. Bartosz, Rozmyslowicz; Catalytic Deoxygenation of Tall Oil Fatty Acids over Palladium Mesoporous Carbon Catalyst, Diploma work, Åbo Akademi University, Turku 2009
8. Forchem Oy materiaali
9. Aquasant Mipromex materiaali
10. Hantor materiaali
11. Laura Kaskinen, Forchem Oy
12. Timo Hannelius, Sellutekniikan luentomonisteet 2013, Satakunnan ammatti-korkeakoulu
13. Fabet Oy, Forest Products Chemistry, Gummerus 2000
14. Mikko Rintola, Forchem Oy
15. Vesa Ollikainen, Metropolia

16. Jussi Likitalo, Tislaamon uusi säätöstrategia, Teknillinen korkeakoulu shako- ja tietoliikennetekniikan osasto, Espoo, 2006
17. <http://www.wasanlab.com/pharm/emulsion.html>

LIITELUETTELO

LIITE 1 MAT 4110 manuaali

LIITE 2 Ensimmäiset mittaukset

LIITE 3 Koeajon 1 tulokset

LIITE 4 Mittauspöytäkirja, kuormien seuranta

Aquasant Messtechnik AG
Aquasant mesure technique SA
Aquasant measuring technique Ltd
Hauptstrasse 22
CH-4416 Bubendorf / Switzerland

+41 (0)61 935 50 00
+41 (0)61 931 27 77
info@aquasant-mt.com
www.aquasant-mt.com



Pikakäynnistysohje **mipromex®** MAT 41xx/42xx



Mittausvahvistin MAT valmiina käyttöön, tehdasasetuksilla!
Liitettyjen antureiden tarkistus: Sarjanumerot tulee syöttää mittausvahvistimeen MAT!

Valikko koodi 3.vahvistimessa **mipromex®** → Käyttöohjeen kappaleessa 4.1.3. [3.]
Signaaliasetukset

mipromex®
navigointi



OK näppäin

painamisen kesto alle 2s → seuraava askel (ei tallennusta) tai

painamisen kesto yli 2s → Tallenna

Toiminto: takaisin päävalikkoon

C näppäin

valitse suunta (ylös/alas/vasen/oikea)

1 Pos. -----
Analog output 1
100.0 % Hi
Menu ▲▼

=> Menu Info <=
Press OK button
>2s store!
<2s next!
1. Next

Key in Password!
0000
1. Store

Basic settings
Device specs
Signal settings
Measuring ranges
3. Select ▲▼

Zero point MeV
Accept at
pushing button: 0060
actual MeV: 0075
3.1.3. Store

Meas. Span = MeS
Accept at
pushing button: 3260
actual MeV: 2255
3.1.5. Store

Meas. range
Start 4 mA
Display **000.0 %**
▲▼◀▶ Adjust
5.1.2. Store

mA Output
Simulation **00.5 mA**
▲▼◀▶ adjust
7.1.1. Next

Mittausarvo näyttämä → paina **OK** näppäintä kahdesti

Paina ▲▼ näppäintä

→ näyttämän vaihto

Paina **OK** näppäintä

→ vaihtaakseen valikkoon

Info näyttö!

Paina **OK** näppäintä

→ näyttämä vaihtuu

Syötä salasana!

Käytettävä aika parametrintiin: 60 minuuttia!

Paina **OK** näppäin >2s

→ kunnes näyttämä vaihtuu

Paina **OK** näppäin <2s

→ näyttämä jatkaa vaihtumistaan (ei tallennusta)

Valikon selaaminen !

Paina ▲▼ näppäin

→ Valitse haluamasi valikko (valikko pyörittää ympäri)

Paina **OK** näppäin

→ Valikko aukeaa – Signaaliasetukset

[3.1.3.] Nolla-arvon asettelu → Nolla-arvon asettelu tai tyhjän säiliön tunnistus!
Mittausanturi kuiva/puhdas!

Paina **OK** näppäin >2s

→ nolla-arvon asettelu tallennettu

[3.1.5.] Mittaus alue
maksimilukema

→ Anturi tulee upottaa mitattavaan aineeseen 100%
>> 0 – 100 % / 4 – 20 mA

Paina **OK** näppäin >2s

→ mittausnäyttämä hyväksytty

[5.1.2.] Mittausalueen aloitusarvo

→ syöttämällä nolla-arvo [5.1.2.] ja täysiarvo [5.1.3.] saat

skaalattua ulostulon halutulle alueelle

→ syötä nolla-arvo

Paina ▲▼◀▶ näppäin

→ nolla-arvo[5.1.2.] tai täysiarvo [5.1.3.] tallentuu

Paina **OK** näppäin >2s

[7.1.1.] Testaus toiminto

→ mA ulostulon simulointi

Aloita asettamalla 00,5 mA ja lisää porrastaen 0,1 mA.

Paina ▲▼◀▶ näppäin

→ aseta virtaulostulo

Paina **OK** näppäin

→ näyttämä vaihtuu valikkoon

Käyttöönottosertifikaatti MAT 41xx/42xx

Käyttötiedot (asetuksien tarkastus käyttöönottovaiheen jälkeen)

Yritys	Forchem Oy	Tilaus nr	A-12-008578
Osoite		PO no.	1211 110-FOR
Laitos		Project no.	
mipromex®	MAT 4110	V 1.17	Ex ia <input type="checkbox"/> Exd <input type="checkbox"/> Non-ex <input checked="" type="checkbox"/>
Measuring circuit 1/Mittauspiiri 1		Serial no.	41100663-12
Probe type	TSS90 DN80 SF RRV S MTI 20/3 AGd / Anturin tyyppi	Pos./Tag no.	
Coax cable	S/no.	MTI	20/3 AEO2KH
Measuring circuit 2/ mittauspiiri 2		Serial no.	908050007-2013
Probe type	/ anturin tyyppi	Pos./Tag no.	
Coax cable	S/ no.	MTI	
		Serial no.	

Listaus asetuksista

Valikko kohta	Mittaus piiri	Selitys	Tarkastus	Käyttöönotto
1. Perusasetukset				
1.1.		Kieli Deutsch/English/Français	English	
1.2.1.		Aika	Local time	Local time
1.2.2.		Päivämäärä	Local date	Local date
1.3.1.		Salasana	0000	
1.4.1.		Valaistus asetukset	on	
1.4.2.		Taustavalaistusaika minuutteina	1	
1.6.1.		Tallenna parametrit	OK <input checked="" type="checkbox"/>	OK <input type="checkbox"/>
1.6.2.		Lataa parametrit	press OK button >2s	
1.6.3.		Alusta laite		Yes <input type="checkbox"/>
1.7.1.		2. kanavan aktivointi		
2. Laitteen tiedot				
2.1.		Laitteen tyyppi Ohjelmisto versio	MAT 4110 V 1.17	MAT V
2.2.		Sarjanumero. Testaus päivämäärä	41100663-12 05.01.2012	41100663-12
2.3.		Mittalaitteiden määrä / Pariston tyyppi: CR2032	1	
2.4.1.	MC1	Anturi 1 tyyppi	TSS90 DN80 RRV	
2.4.2.	MC1	Anturin 1 sarjanumero.	908050007-2013	
2.4.1.	MC2	Anturin 2 tyyppi		
2.4.2.	MC2	Anturin 2 sarjanumero		
3. Signaalin asetukset				
3.1.1.	MC1	Mittauspisteen 1 nimi/TAG no.		
3.1.2.	MC1	Probe factor/ anturivakio	1.000	
		Nolla-arvon asettelu rengas/putkianturi tyhjä/puhdas		
3.1.3./4.	MC1	Nolla-arvon manuaalinen asetus/Zero point importing on keystroke /manual entry Imp	(92) 1242 with product without water	
3.1.5./7.	MC1	Alueen manuaalinen asetus tai säätö/Measuring span importing on keystroke / manual entry / adjustment Imp	790	
3.1.8.	MC1	Signaali suodatus s	00.1	
3.1.1.	MC2	Mittauspiirin 2 nimi /TAG no.		
3.1.2.	MC2	Anturivakio	1.000	
		Nolla-arvon asettelu rengas/putki anturi tyhjä/puhdas		
3.1.3./4.	MC2	Nolla-arvon manuaalinen asetus/Zero point importing on keystroke /manual entry Imp		
3.1.5./7.	MC2	Mittausarvon manuaalinen aseus tai säätö/ Measuring span importing on keystroke / manual entry / adjustment Imp		
3.1.8.	MC2	Signaali suodatus s		
5. Mittaus alue				
5.1.2.	MC1	Mittausalueen nolla-arvo 4 mA %	000.0	
5.1.3.	MC1	Mittausalueen täysiarvo 20 mA %	100.0 (10% water)	
5.1.2.	MC2	Mittausalueen nolla-arvo 4 mA %		
5.1.3.	MC2	Mittausalueen täysiarvo 20 mA %		

Aquasant measuring technique Ltd / Bubendorf / 11.04.2013 *A.K.*

[illegible]

Käyttöönottoesimerkki

Vesipitoisuuden mittaaminen öljyputkessa				
2.4.1.	MC1	Tarkista: anturin tyyppi	TSS90 DN50	
2.4.2.	MC1	Tarkista: anturin sarjanumero	90250025-2004	
3.1.3.	MC1	Zero point importing on keystroke <i>probe empty/clean!</i>	60–80 Imp. optimally	
3.1.5.	MC1	Mittausalue (MS) tallennettuna näppäimen painalluksella Täytä putki vedellä! Mittausalue riippuu mitattavasta aineesta ja putken koosta	5 % vettä öljyssä 860 Imp = 100 %	Öljy 110 Imp = 12.5 %
5.1.2.	MC1	Mittausalueen lähtöpiste	4 mA	000.0 %
5.1.3.	MC1	Mittausalueen päätearvo	20 mA	100.0 %

Öljyn tunnistus jokivedestä				
2.4.1.	MC1	Tarkista: Anturin tyyppi	TSS90 DN50	
2.4.2.	MC1	Tarkista: Anturin sarjanumero	90250025-2004	
3.1.3.	MC1	Nollapiste toteutettuna napin painalluksella <i>anturi tyhjä/puhdas!</i>	60–80 Imp. optimaalinen	
3.1.5.	MC1	Mittausalue (MS) tallennettuna näppäimen painalluksella Täytä putki vedellä! Mittausalue riippuu mitattavasta aineesta ja putken koosta	vesi 2570 Imp	5 % öljyä vedessä 2050 Imp
5.1.2.	MC1	Mittausalueen lähtöpiste	4 mA	000.0 %
5.1.3.	MC1	Mittausalueen päätearvo	20 mA	100.0 %

Öljyn tunnistus veden pinnalta uomiriin asennetun anturin avulla				
2.4.1.	MC1	Tarkista : Anturin tyyppi	STM 180/120 SB R 2TN ES2 SW V	
2.4.2.	MC1	Tarkista : Anturin sarjanumero	1050066-2004	
3.1.3.	MC1	Nollapiste toteutettuna napin painalluksella <i>anturi tyhjä/puhdas!</i>	60–200 Imp. optimally	
3.1.5.	MC1	Mittausalue (MS) tallennettuna napin painalluksella 50 mm öljypatja veden päällä w	50 mm vettä 0 Imp = 000.0 %	50 mm öljyä 860 Imp = 100.0 %
5.1.2.	MC1	Mittausalueen lähtöpiste	4 mA	000.0 %
		Mittausalueen päätearvo 50 mm öljykerroksella	20 mA	100.0 %

The following standards and test instructions have been respected on production and testing:

- Inspection certificate DIN EN 10204
- Hazardous area protection ATEX 09 rule 94/9/EG
- Pressure Equipment Directive 97/23/EG
- Internal work and test instructions for mipromex® µP units, tube and bar probes

Kuorman tiedot:

Tehdas: Tehdas 1

Päivämäärä: 27.05.2013

Näytteen numero: 16595

Laboratorion tulos: w-% = 0,72%

Kuorman massa: 33,74 t

Aika: 9:32

Mittarin lukuaikaväli: 1 min

Aika	w-%	Imp	mA
1	0,9	69	5,40
2	0,81	64	5,30
3	0,80	63	5,28
4	0,78	62	5,26
5	0,77	61	5,24
6	0,76	60	5,22
7	0,75	59	5,19
8	0,72	57	5,15
9	0,71	56	5,13
10	0,70	55	5,11
11	0,68	53	5,09
12	0,67	53	5,07
13	0,66	52	5,05
14	0,66	52	5,05
15	0,65	51	5,03
16	0,63	50	5,01
17	0,62	49	4,99
18	0,61	48	4,97
19	0,61	48	4,97
20	0,59	47	4,95
21	0,58	46	4,93
22	0,58	46	4,93
23	0,57	45	4,91
24	0,57	45	4,91
25	0,56	44	4,89
26	0,54	43	4,89
27	0,63	50	5,01
28	0,59	47	4,95
29	0,65	51	5,03
30	0,67	53	5,07
31	0,68	54	5,11
32	0,70	55	5,11
33	0,70	55	5,11
34	0,67	53	5,07
35	0,68	54	5,09

Kuorman tiedot:

Tehdas: Tehdas 1

Päivämäärä: 27.05.2013

Näytteen numero: 16596

Laboratorion tulos: w-% = 0,81 %

Kuorman massa: 33,08 t

Aika: 12:20

Mittarin lukuaikaväli: 1 min

Aika	w-%	Imp	mA
1	0,43	34	4,69
2	0,37	28	4,59
3	0,34	27	4,55
4	0,33	26	4,53
5	0,33	26	4,53
6	0,32	25	4,51
7	0,32	25	4,51
8	0,30	24	4,49
9	0,30	24	4,49
10	0,29	23	4,47
11	0,28	22	4,45
12	0,28	22	4,45
13	0,27	21	4,43
14	0,27	21	4,43
15	0,25	20	4,41
16	0,25	20	4,41
17	0,24	19	4,38
18	0,24	19	4,38
19	0,24	19	4,38
20	0,23	18	4,36
21	0,23	18	4,36
22	0,23	18	4,36
23	0,23	18	4,36
24	0,22	17	4,34
25	0,25	20	4,41
26	0,27	21	4,43
27			
28			
29			
30			
31			
32			
33			
34			
35			

Kuorman tiedot:

Tehdas: Tehdas 2

Päivämäärä: 27.05.2013

Näytteen numero: 16598

Laboratorion tulos: w-% = 0,57 %

Kuorman massa: 23,78 t

Aika: 12:50

Mittarin lukuaikaväli: 1 min

Aika	w-%	Imp	mA
1	0,51	40	4,81
2	0,54	43	4,87
3	0,54	43	4,87
4	0,54	43	4,87
5	0,53	42	4,85
6	0,53	42	4,85
7	0,53	42	4,85
8	0,53	42	4,85
9	0,52	41	4,83
10	0,52	41	4,83
11	0,53	42	4,85
12	0,52	41	4,83
13	0,52	41	4,83
14	0,51	40	4,81
15	0,51	40	4,81
16	0,51	40	4,81
17	0,51	40	4,81
18	0,51	40	4,81
19	0,51	40	4,81
20	0,49	39	4,79
21	0,49	39	4,79
22	0,49	39	4,79
23	0,49	39	4,79
24	0,49	39	4,79
25	0,49	39	4,79
26			
27			
28			
29			
30			
31			
32			
33			
34			
35			

Kuorman tiedot:

Tehdas: Tehdas 3

Päivämäärä: 28.05.2013

Näytteen numero: 16629

Laboratorion tulos: w-% = 0,70 %

Kuorman massa: 35,66 t

Aika: 9:30

Mittarin lukuaikaväli: 1 min

Aika	w-%	Imp	mA
1	0	0	4
2	0	0	4
3	0	0	4
4	0	0	4
5			
6			
7			
8			
9			
10			
11			
12			
13			
14			
15			
16			
17			
18			
19			
20			
21			
22			
23			
24			
25			
26			
27			
28			
29			
30			
31			
32			
33			
34			
35			

Kuorman tiedot:

Tehdas: Tehdas 4

Päivämäärä: 28.05.2013

Näytteen numero: 16639

Laboratorion tulos: w-% = 1,24 %

Kuorman massa: 38,24 t

Aika: 11:45

Mittarin lukuaikaväli: 1 min

Lämpötila: 71

Aika	w-%	Imp	mA	Aika	w-%	Imp	mA
1	0,80	63	5,28	38	0,33	26	4,53
2	0,48	38	4,77	39	0,33	26	4,53
3	0,39	31	4,63	40	0,33	26	4,53
4	0,37	29	4,59	41	0,33	26	4,53
5	0,35	28	4,57	42	0,33	26	4,53
6	0,33	26	4,53	43	0,32	25	4,51
7	0,32	25	4,51	44	0,32	25	4,51
8	0,32	25	4,51	45	0,32	25	4,51
9	0,30	24	4,49	46	0,32	25	4,51
10	0,30	24	4,49	47	0,32	25	4,51
11	0,30	24	4,49				
12	0,29	23	4,47				
13	0,29	23	4,47				
14	0,28	22	4,45				
15	0,28	22	4,45				
16	0,28	22	4,45				
17	0,28	22	4,45				
18	0,77	61	5,24				
19	0,42	33	4,67				
20	0,39	31	4,63				
21	0,38	30	4,61				
22	0,37	29	4,59				
23	0,35	28	4,57				
24	0,34	27	4,55				
25	0,33	26	4,53				
26	0,33	26	4,53				
27	0,33	26	4,53				
28	0,33	26	4,53				
29	0,33	26	4,53				
30	0,32	25	4,51				
31	0,32	25	4,51				
32	0,32	25	4,51				
33	0,32	25	4,51				
34	0,32	25	4,51				
35	0,32	25	4,51				
36	0,32	25	4,51				
37	0,33	26	4,53				

Kuorman tiedot:

Tehdas: Tehdas 3

Päivämäärä: 28.05.2013

Näytteen numero: 16644

Laboratorion tulos: w-% = 0,71 %

Kuorman massa: 38,22 t

Aika: 15:45

Mittarin lukuaikaväli: 1 min

Lämpötila: 71

Aika	w-%	Imp	mA
1	0	0	4
2	0	0	4
3	0	0	4
4	0	0	4
5	0	0	4
6	0	0	4
7	0	0	4
8	0	0	4
9	0	0	4
10	0	0	4
11			
12			
13			
14			
15			
16			
17			
18			
19			
20			
21			
22			
23			
24			
25			
26			
27			
28			
29			
30			
31			
32			
33			
34			
35			

Kuorman tiedot:

Tehdas: Tehdas 5

Päivämäärä: 29.05.2013

Näytteen numero: 16668

Laboratorion tulos: w-% = 0,66 %

Kuorman massa: 38,12 t

Aika: 11:50

Mittarin lukuaikaväli: 1 min

Lämpötila: 78

Aika	w-%	Imp	mA
1	0	0	4
2	0	0	4
3	0	0	4
4	0	0	4
5	0	0	4
6	0	0	4
7	0	0	4
8	0	0	4
9	0	0	4
10	0	0	4
11			
12			
13			
14			
15			
16			
17			
18			
19			
20			
21			
22			
23			
24			
25			
26			
27			
28			
29			
30			
31			
32			
33			
34			
35			

Kuorman tiedot:

Tehdas: Tehdas 6

Päivämäärä: 30.05.2013

Näytteen numero: 16700

Laboratorion tulos: w-% = 1,07 %

Kuorman massa: 36,12 t

Aika: 8:32

Mittarin lukuaikaväli: 1 min

Lämpötila: 65

Aika	w-%	Imp	mA
1	0,3	24	4,49
2	0,11	9	4,18
3	0,09	7	4,14
4	0,09	7	4,14
5	0,09	7	4,14
6	0,1	8	4,16
7	0,1	8	4,16
8	0,1	8	4,16
9	0,11	9	4,18
10	0,13	10	4,20
11	0,11	9	4,18
12	0,13	10	4,20
13	0,13	10	4,20
14	0,13	10	4,20
15	0,14	11	4,22
16	0,14	11	4,22
17	0,35	28	4,57
18	0,23	18	4,36
19	0,19	15	4,30
20	0,18	14	4,28
21	0,15	12	4,24
22	0,16	13	4,26
23	0,16	13	4,26
24	0,16	13	4,26
25	0,16	13	4,26
26	0,15	12	4,24
27	0,16	13	4,26
28	0,16	13	4,26
29	0,15	12	4,24
30	0,16	13	4,26
31			
32			
33			
34			
35			

Kuorman tiedot:

Tehdas: Tehdas 3

Päivämäärä: 30.05.2013

Näytteen numero: 16702

Laboratorion tulos: w-% = 0,97 %

Kuorman massa: 39,52 t

Aika: 11:54

Mittarin lukuaikaväli: 1 min

Lämpötila: 80

Aika	w-%	Imp	mA
1	0,35	28	4,57
2	0,05	4	4,06
3	0	0	4
4	0	0	4
5	0	0	4
6	0	0	4
7	0	0	4
8	0	0	4
9	0	0	4
10	0	0	4
11			
12			
13			
14			
15			
16			
17			
18			
19			
20			
21			
22			
23			
24			
25			
26			
27			
28			
29			
30			
31			
32			
33			
34			
35			

LIITE 2
10/11

Kuorman tiedot:

Tehdas: Tehdas 6

Päivämäärä: 31.05.2013

Näytteen numero: 16759

Laboratorion tulos: ei laboratorioon

Kuorman massa: 39,44 t

Aika: 13:02

Mittarin lukuaikaväli: 1 min

Aika	w-%	Imp	mA
1	0,13	10	4,20
2	0,01	1	4
3	0	0	4
4	0	0	4
5	0	0	4
6	0	0	4
7	0	0	4
8	0	0	4
9	0	0	4
10	0	0	4
11			
12			
13			
14			
15			
16			
17			
18			
19			
20			
21			
22			
23			
24			
25			
26			
27			
28			
29			
30			
31			
32			
33			
34			
35			

LIITE 2
11/11

Tehdas: Tehdas 4

Päivämäärä: 7.6.2013

Näytteen numero: 16999

Laboratorion tulos: w-% = 1,26 %

Kuorman massa:

Aika: 13:00

Mittarin lukuaikaväli: 1 min

Aika	w-%	Imp	mA
1	1		
2	0,65	51	5,03
3	0,44	35	4,69
4	0,34	27	4,55
5	0,32	25	4,51
6	0,3	24	4,49
7	0,3	24	4,49
8	0,3	24	4,49
9	0,29	23	4,47
10	0,29	23	4,47
11	0,85	67	5,3
12	0,42	33	4,67
13	0,28	22	4,45
14	0,25	20	4,41
15	0,24	19	4,38
16	0,23	18	4,36
17	0,23	18	4,36
18	0,23	18	4,36
19	0,2	15	4,30
20	0,22	17	4,34
21	0,22	17	4,34
22	0,22	17	4,34
23	0,22	17	4,34
24	0,22	17	4,34
25	0,24	19	4,38
26	0,25	20	4,41
27	0,25	20	4,41
28	0,25	20	4,41
29	0,25	20	4,41
30	0,25	20	4,41
31	0,25	20	4,41
32	0,25	20	4,41
33	0,27	21	4,43
34	0,25	20	4,41
35	0,27	21	4,43
36	0,27	21	4,43
37	0,27	21	4,43
38	0,27	21	4,43
39	0,27	21	4,43

40	0,27	21	4,43
41	0,25	20	4,41
42	0,25	20	4,41

LIITE 3

Taulukko: Koe ajon tulokset 25.6.2013.

Näytteen numero	Lisätty vesi [l] (yhteensä)	Mittarin w- %	Imp	mA	Laboratorio w- %
0-näyte	- (0)	0,66	52	5,07	1,66
1-näyte	1 (1)	1,51	119	6,39	2,18
2-näyte	1 (2)	2,61	206	8,11	2,63
3-näyte	1 (3)	3,52	276	9,67	3,28
4-näyte	1 (4)	4,70	369	11,51	4,19
5-näyte	1 (5)	5,92	466	13,48	4,20
6-näyte	1 (6)	6,8	540	14,82	4,43
7-näyte	1 (7)	7,76	612	16,64	4,98
8-näyte	1 (8)	8,53	676	17,61	5,63
9-näyte	1 (9)	9,22	725	18,44	5,86
10-näyte	1 (10)	8,85	695	18,10	6,46
11-näyte	1 (11)	8,53	671	17,43	6,86

Kuormien seurannan mittauspöytäkirja 7.8.–16.8.2013

Tehdas	Mittari w- %	Imp	mA	Laboratorio w- %	Lämpötila [°C]	Laboratorion ja mittarin w- % ero
4	2,12	106	7,39	1,47	-	0,65
4	2,24	112	7,58	1,37	66	0,87
4	2,76	138	8,42	1,45	64	1,31
5	1,26	63	6,02	0,82	58	0,44
7	0,10	5	4,16	0,39	58	-0,29
5	1,22	61	5,95	0,74	64	0,48
1	4,58	229	11,33	0,93	64	3,65
1	4,40	220	11,04	0,94	68	3,46
5	1,32	66	6,11	0,73	64	0,59
4	2,80	140	8,45	1,45	62	1,35
5	1,12	56	5,79	0,70	66	0,42
5	1,06	53	5,70	0,73	59	0,33
5	1,06	53	5,70	0,68	58	0,38
8	0,22	11	4,34	0,55	50	-0,33
8	0,20	10	4,32	0,55	50	-0,35
5	0,90	45	5,44	0,72	64	0,18
5	0,94	47	5,50	0,72	60	0,22
5	0,96	48	5,54	0,67	58	0,29
5	1,00	50	5,60	0,67	57	0,33
5	1,04	52	5,66	0,70	58	0,34
3	2,00	-	-	1,29	68	0,71
3	1,52	76	6,42	1,10	66	0,42
3	1,40	70	6,24	1,00	68	0,4
3	1,38	69	6,21	1,09	68	0,29
3	1,36	68	6,18	0,98	68	0,38

Tehdas	Mittari w- %	Imp	mA	Laboratorio w- %	Lämpötila [°C]	Laboratorion ja mittarin w- % ero
1	5,32	266	12,51	1,88	62	3,44
1	5,34	267	12,54	1,87	64	3,47
1	5,30	265	12,49	1,78	64	3,52
1	5,36	268	12,58	1,86	65	3,5
1	5,34	267	12,54	1,85	65	3,49
1	5,26	263	12,38	1,81	65	3,45
1	5,06	252	12,03	1,72	65	3,34
1	4,80	240	11,65	1,61	65	3,19
1	7,00	-	-	1,97	65	5,03
1	10,00	513	-	2,64	65	7,36
1	4,60	230	11,33	1,72	65	2,88
1	4,40	220	11,04	2,58	65	1,82
1	4,16	205	10,62	1,65	64	2,51
3	1,80	90	6,88	2,13	70	-0,33
3	1,70	85	6,72	2,22	70	-0,52
3	1,64	82	6,59	2,02	72	-0,38
3	1,60	80	6,56	2,59	74	-,099
3	1,56	78	6,50	2,40	73	-0,84
3	1,66	83	6,62	1,88	72	-0,22
3	1,52	76	6,43	2,08	73	-0,56
1	3,70	185	9,92	1,07	-	2,63
5	1,28	68	6,02	0,78	59	0,5
5	1,18	59	5,89	0,79	59	0,39
5	1,22	51	5,95	0,85	59	0,37
5	1,44	72	6,30	0,82	55	0,62